Das Frischen von Roheisen am Beispiel des spätmittelalterlichen Fundplatzes von Kierspe im Märkischen Kreis

M. Ganzelewski & Th. Rehren

Die reiche Montangeschichte des Rheinischen Schiefergebirges wird wesentlich durch seine Vielzahl an Eisenerzvorkommen bestimmt. So überrascht es nicht, daß schon früh die historische Erforschung der Eisengewinnung auch in dieser Region einsetzte und der Montanarchäologie des Eisens wesentliche Impulse gab (Beck 1893-1895, Sönnecken 1971, Hauptmann & Weisgerber 1983, Knau 1992). Auch die laufenden Arbeiten von Jockenhövel und Mitarbeitern zur frühneuzeitlichen Eisengewinnung nach dem Rennfeuerverfahren im Lahn-Dill-Gebiet gehören hierher.

Aus verschiedenen Gründen konzentrierten sich die archäometallurgischen Arbeiten dabei jedoch weitgehend auf die Erforschung der frühen Eisengewinnung nach dem Rennfeuerverfahren. Trotz umfassender Geländearbeiten und archäologischer Aufnahmen zahlloser spätmittelalterlicher und frühneuzeitlicher Verhüttungsplätze vor allem durch Sönnecken und Knau, die aufgrund historischer Hinweise, der Interpretation von Geländesituationen und der Ansprache der Funde eine lebhafte technische Entwicklung von Rennöfen über Stücköfen und Floßöfen zu Hochöfen erkennen lassen (Sönnecken 1971), steht die Publikation entsprechender naturwissenschaftlicher Untersuchungen noch weitgehend aus. Angesichts der Bedeutung der Montanindustrie in diesem Gebiet für die neuzeitliche Geschichte, die bis in die Jetztzeit spürbar ist, kann nur gehofft werden, daß diese Forschungslücke in absehbarer Zeit geschlossen wird. Die vorliegende Arbeit will einen kleinen Beitrag dazu leisten.

Die unterschiedlichen geologischen Bedingungen boten dem frühen Hüttenmann eine reiche Auswahl verschiedener Erze.

So ist auch das westliche Sauerland, in dem variszisch gefaltete unter- und mitteldevonische Gesteinsschichten den geologischen Charakter prägen, durch eine intensive Nutzung der dort vorkommenden Erze gekennzeichnet. Die Spuren der Eisenproduktion lassen sich auf dem Lethmather Burgberg bis in die Latènezeit zurückverfolgen (Bleicher 1991). Im Mittelalter und vor allem in der beginnenden Neuzeit kam die Eisengewinnung hier zu einer langanhaltenden Blüte, und erst in diesem Jahrhundert wurden die letzten Eisenerzgruben in Sauer- und Siegerland aus wirtschaftlichen Gründen geschlossen.

Eine hohe Konzentration von Rennfeuerhütten konnte im Raum Altena vom 11.-13. Jahrhundert nachgewiesen (Sönnecken 1971) werden. Eine weitere Konzentration von Fundplätzen, wenn auch weniger stark ausgeprägt, befindet sich im Stadtbereich von Kierspe (Knau 1992). Neben den archäologisch oft nur schwer faßbaren alten Hütten - meist sind nur die Ofenböden selbst erhalten, nicht jedoch das für die Prozeßrekonstruktion so entscheidende Aufgehende der Öfen; und oft sind auch die Ofenböden nurmehr als Rotverziegelung im Untergrund zu erkennen - enthalten die Schlacken-halden heute die am besten erhaltenen und in vieler Hinsicht aussagekräftigsten Relikte der Verhüttung.

Die als Abfall am Verhüttungsort verbleibenden Schlacken sowie die noch vorhandenen Ofenreste dokumentieren nicht nur metallurgische Aktivitäten als solche, sondern die Schlacken überliefern auch durch Veränderungen der äußeren und innerern Merkmale Entwicklungen in der Technologie. So zeichnet sich etwa um 1200 ein fundamentaler Wandel ab. Es sind Massenhütten nachweisbar, die sich im gesamten Märkischen Kreis verbreiteten (Knau 1992) und erheblich effektiver arbeiteten als das bis dahin traditionell angewandte Rennfeuerverfahren. Es wurde von nun an nicht mehr direkt schmiedbares, kohlenstofffreies oder -armes Eisen produziert, sondern hochkohlenstoffhaltiges Roheisen, das durch nachfolgende Produktionsschritte (Frischen) wieder entkohlt werden mußte, um es schmiedbar zu machen.

1991/92 wurde die Jubach-Talsperre in Vollme bei Kierspe am Nordrand des Ebbegebirges für Instandsetzungsarbeiten vorübergehend trockengelegt. Kurz vor Beginn der planmäßigen Wiederauffüllung im Mai 1992 konnte durch M. Sönnecken und H.L. Knau in einer Notgrabung ein eindrucksvoller Befund zur spätmittelalterlichen bis frühneuzeitlichen Eisenverhüttung dokumentiert werden (Knau & Sönnecken 1993). Die Reste metallurgischer Tätigkeiten wurden durch Keramikfunde in das 14. bis 15. Jahrhundert datiert.

Abb. 1: Mauerreste des Floßofens in der Jubach-Talsperre bei Kierspe. Hinter dem Ofen (im Bild rechts) befand sich unter einer Holzkohlenlage eine Schüttung aus glasigen Schlacken, die auf Walnußgröße gepocht waren und bei der Verhüttung zugeschlagen wurden.

Verhüttung	D-46/2	D-46/4	Frischen D-46/3a
SiO_2	56.59	51.88	9.26
TiO_2	0.82	0.75	0.14
Al_2O_3	20.11	17.13	1.54
FeO	13.01	22.37	86.54
MnO	5.06	5.17	3.42
MgO	1.50	1.29	0.53
CaO	1.23	0.19	1.07
Na_2O	0.16	0.12	-
K_2O	4.82	4.14	0.28
$P2O_5$	0.05	0.08	0.86
Summe	103.35	103.84	103.64

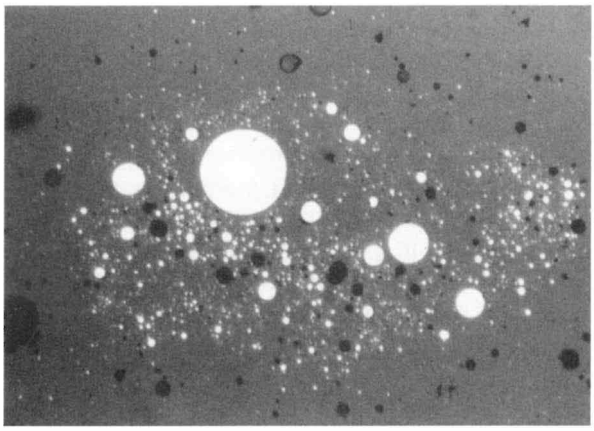
Tab.1: Pauschalchemische Analysen von Verhüttungs- und Frischschlacken aus der Jubach-Talsperre. Die zu hohen Summen resultieren daraus, daß metallisches Eisen in der Schlacke mitanalysiert und als FeO gerechnet wurde.

Bei einer auf Anregung des Westfälischen Museums für Archäologie, Außenstelle Olpe durchgeführten Begehung konnten mehrere Schlacken- und Metallproben geborgen werden, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem bis zu einer Höhe von fast 2 m erhaltenen Floßofen stehen (Abb.1). Die Untersuchung der Funde im Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum Bochum belegen die planmäßige Durchführung von Roheisen-Produktion, Frischen und Schmieden an einem Ort.

Die Funde

Zur Untersuchung kamen mehrere Proben von zwei makroskopisch unterscheidbaren Schlackentypen, die von Sönnecken und Knau als Verhüttungs- bzw. Frischschlacken angesprochen wurden sowie ein gegossenes und ein geschmiedetes Metallstück.

Abb. 2 : In glasiger Verhüttungsschlacke sind kugelige Eisen- bzw. Stahltropfen eingelagert.
Auflichtaufnahme eines polierten Schlackenschliffes (Prb.Nr. D-46/2). Die Bildbreite beträgt etwa 3,2 mm.



In unmittelbarer Nähe vor dem Floßofen und als Schlackenschüttung unter einer Holzkohlenlage im Hang direkt hinter dem Ofen befanden sich zahlreiche schwarze glasige Verhüttungsschlacken, z.T. mit Blasenhohlräumen und Fließstrukturen. Die Schlacken direkt vor dem Ofen waren grobstückig, während sie hinter der Anlage recht gleichmäßig auf etwa Walnußgröße gepocht waren.

Im Schliff zeigen sich diese Schlacken durchweg glasig. Häufig sind kugelige Metalltropfen bis ca 1 mm Durchmesser eingeschlossen (Abb. 2). Die größeren von ihnen zeigen nach dem Ätzen das typische Gefüge einer untereutektoiden Fe-C-Legierung mit ca. 0,4 Gew% Kohlenstoff.

Nach der pauschalchemischen Analyse (Tab. 1) handelt es sich um K-Al-Silikatschlacken mit bemerkenswert niedrigen Gehalten an CaO (um 1 Gew.%) und P_2O_5 (unter 0,1 Gew.%). Die Summe von Eisen- und Manganoxid liegt zwischen 18 und 27 Gew.%, wobei MnO mit rund 5 Gew.% vertreten ist.

Der zweite Schlackentyp von der Jubach-Talsperre, von Knau und Sönnecken (1993) als Frischherdschlacke angesprochen, ist rostbraun und stark porös (Abb. 3). Zum Teil zeigen die Stücke eine angedeutete Kalottenform, teilweise erinnern ihre Strukturen an ein Fließen im teigigen Zustand. Dieser Schlackentyp ist fast vollständig kristallin und hauptsächlich aus Wüstit ($Fe_{1-x}O$) und Fayalit (Fe_2SiO_4) zusammengesetzt, wobei der Wüstit mit bis zu 60, ja 70 Vol% den Fayalit überwiegt (Abb. 4). Inhomogenitäten entstehen durch inselartig eingelagerte Fayalit-reichere Partien. Innerhalb der Schlacken deuten Eisenoxidsäume auf die Oxidation an einer ehemaligen Oberfläche hin, die anschließend von Schlackenschmelze überflossen und teilweise wieder resorbiert wurden. Eiseneinschlüsse im und am Wüstit belegen eine Entstehung des Eisenoxids durch Oxidation aus dem Metall; die Reduktion von Eisen aus Wüstit, wie

Abb.3: Frischschlacke, die in unmittelbarem Zusasmmenhang mit dem Floßofen in der Jubach-Talsperre geborgen wurde. Diese Schlacken sind rostig-braun, stark porös und überliefern z.T. ein teigiges Fließen, teilweise besitzen sie Kalottenform.

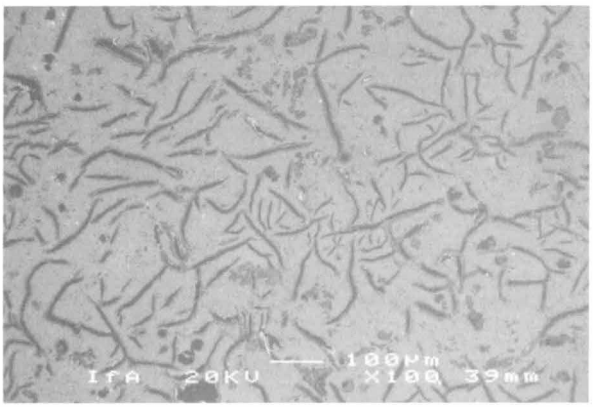


Abb.5.: Gefügebild von grauem Roheisen aus der Jubach-Talsperre. Aus einer Metallschmelze ist Kohlenstoff als Graphit (schwarz) entmischt. Eingebettet ist er in einer Matrix aus ferritischem (α-) Eisen (grau).
Sekundärelektronenbild eines Metallschliffes (Prb.Nr. D-46/5).

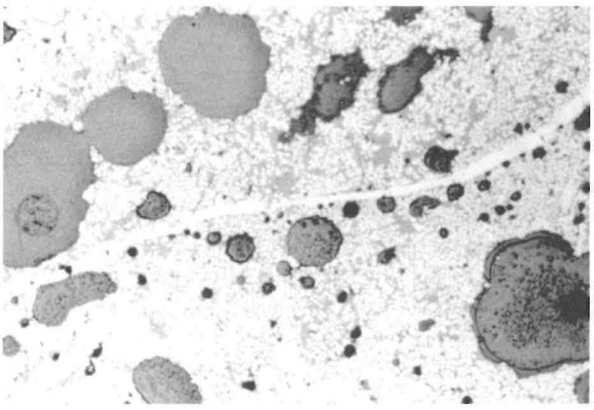


Abb.4: Die Frischschlacke besteht hauptsächlich aus Eisenoxid (Wüstit, weiß) neben Eisensilikat (Fayalit, grau). Einzelne Schlackenlagen sind durch Oxidationssäume aus Eisenoxiden voneinander getrennt. Ähnliche Gefüge und Phasenverteilungen finden sich andernorts auch in Schmiedeschlacken.
Auflichtaufnahme eines polierten Schlackendünnschliffes (Prb.Nr.D-46/3a). Die Bildbreite beträgt etwa 2,5 mm.

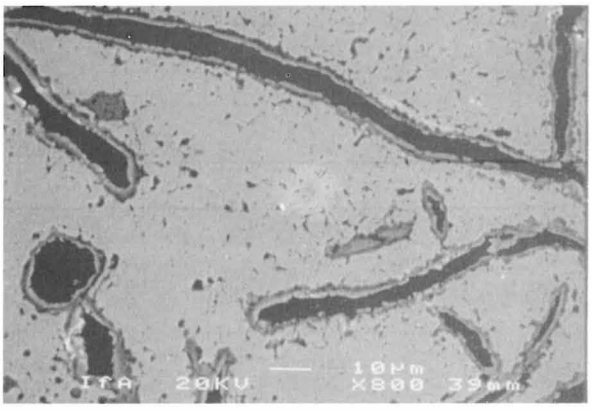


Abb.6: Im grauen Roheisen aus der Jubach-Talsperre ist der Graphit in Form von Lamellen und Kugeln in ferritischem (α-) Eisen (hellgrau) eingebettet. Er ist umgeben von einem Saum aus Mn-, Si-haltigem Eisenphosphat (dunkelgrau).
Sekundärelektronenbild eines Metallschliffes (Prb.Nr. D-46/5).

sie bei Verhüttungsschlacken regelmäßig zu erkennen ist, kann für diese Schlacken nach dem Gefügebild ausgeschlossen werden. Der Wüstit ist im Inneren der Schlacken optisch homogen; in Richtung zu den Oxidationssäumen, aber auch zur jetzigen Oberfläche wird er inhomogen, d.h. er zeigt heller und dunkler reflektierende Bereiche durch die Entmischung Fe^{3+}-reicheren Eisenoxids (Keesmann 1989). Solcher inhomogene Wüstit reagiert mit der Restschmelze dann zu Iscorit ($Fe_5^{2+}Fe_2^{3+}SiO_{10}$). Die Restzwickel sind mikrokristallin glasig erstarrt, zum Teil führen sie Sulfidflitterchen.

Bei den Metallfunden handelt es sich zum einen um ein in eine flache, oben offene Form gegossenes Stück und zum anderen um einen ca. 10 cm langen geschmiedeten Vierkantstab mit einer Kantenlänge von 2,3 auf 2,6 cm.

Das gegossene Eisen ist nach naßchemischen Analysen durch hohe Gehalte an Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Nickel gekennzeichnet (Tab. 2). Dabei erreicht der Kohlenstoffgehalt mit 3,4 Gew.% noch nicht das Eutektikum bei 4,3 Gew.% im System Fe-C, ist jedoch hoch genug, um das Metall als Roheisen ansprechen zu können und seinen Schmelzpunkt auf etwa 1250 °C zu erniedrigen. Die übrigen genannten Elemente liegen mit Werten zwischen 2000 und 8000 ppm alle deutlich über den typischen Werten von Rennfeuereisen; eine bewußte Zulegierung ist für sie angesichts der doch geringen Mengen aber nicht anzunehmen.

Im Anschliff zeigt das Roheisen ein Gußgefüge aus Ferrit und Graphit (Abb. 5). Der Graphit bildet überwiegend ungerichtete Lamellen, zu einem guten Teil jedoch auch Kugeln. Durch die ganze Probe hindurch ist der Graphit von einem grauen

		Roheisen D-46/5	Schmiedeeisen D-46/6
Fe		91.20	98.30
Ni		0.21	0.19
Mn		0.36	0.02
P	%	0.67	0.14
Si		0.78	0.04
S		0.11	u.N.
C		3.40	0.13
Summe		96.73	98.82
Cu		270	480
Co		910	750
Cr	ppm	u.N.	u.N.
Ti		65	u.N.
V		30	u.N.
As		70	445

Tab.2: AAS-Analysen von grauem Roh- und Schmiedeeisen aus der Jubach-Talsperre.

	Ferrit im Roheisen D-46/5		
Fe	100.75	99.82	100.56
Ni	0.16	0.17	0.18
Mn	0.07	0.03	0.03
P	0.53	0.06	0.52
Si	0.20	0.29	0.57
Summe	101.71	100.37	101.86

	Schmiedeeisen D-46/6			
Fe	99.74	100.75	100.32	101.09
Ni	0.15	0.15	0.13	0.09
Mn	0.01	0.01	0.00	0.01
P	0.08	0.14	0.15	0.03
Si	0.02	0.00	0.01	0.02
Summe	100.90	101.05	100.62	101.24

Tab.3: WDS-Punktanalysen von Ferrit in grauem Roh- und Schmiedeeisen aus der Jubach-Talsperre.

Tab.4: WDS-Punktanalyse vom Schlackensaum um Graphit in grauem Roheisen aus der Jubach-Talsperre. Zum besseren Vergleich mit den Metallgehalten wurden die stöchiometrisch ermittelten Oxidgehalte in Elementgehalte umgerechnet.

	Schlacke um Graphit D-46/5	
Fe	53.18	46.82
Mn	5.62	4.86
Si	1.53	0,99
P	9.36	11.95
O	30.60	31.41
Summe	100.39	96.03

Saum von wenigen Mikrometern Dicke umgeben (Abb. 6), der lichtoptisch nicht zu identifizieren ist. Untergeordnet treten Schlacken- und Sulfideinschlüsse auf. Zur Zuordnung der naßchemisch bestimmten Spuren- und Begleitelemente zu den mikroskopisch beobachteten Phasen (Metall, Graphit, Säume um Graphit und Schlacken) wurde eine Reihe von WDS-Analysen durchgeführt, die in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt sind. Das Metall ist praktisch kohlenstofffrei; die Gehalte an Silizium, Phosphor, Nickel und Mangan erreichen maximal 5700, 5000, 1800 bzw 700 ppm (Tab 3). Vergleicht man diese Werte mit den AAS-Analysen (Tab. 2), so wird deutlich, daß nahezu das gesamte Nickel metallisch im Eisen gebunden ist, Phosphor und Silizium nur etwa zur Hälfte im Eisen vorliegen, während weniger als ein Viertel des Mangans darin eingebaut ist. Der in der Gesamtanalyse ermittelte Gehalt von 3,4 Gew.% Kohlenstoff liegt den Punktanalysen nach vollständig als Graphit vor. Der in Abb. 5 sichtbare Volumenanteil von schätzungsweise 10 % Graphit steht damit in völliger Übereinstimmung; die Dichte von Graphit beträgt mit knapp 2,3 weniger als ein Drittel von der des Eisens (7,9), so daß der Volumenanteil entsprechend 3-4 mal höher liegt als der Gewichtsanteil.

Die Säume um den Graphit bestehen aus Mangan- und Silizium-haltigem Eisenphosphat. Wie aus Tab. 4 deutlich wird, sind in dieser Verbindung Phosphor, Silizium und Mangan gegenüber dem Eisen extrem angereichert.

Das Vierkanteisen unterscheidet sich in seiner Pauschalchemie (Tab. 2) vom Roheisen vor allem durch den wesentlich geringeren Gehalt an Kohlenstoff sowie durch die deutlich niedrigeren Werte für Silizium, Mangan und Phosphor. Lediglich der Nickel- und Kobalt-Gehalt sind vergleichbar, während Kupfer und vor allem Arsen gegenüber dem Roheisen deutlich erhöht sind.

Mikroskopisch ist es als ferritisches Schmiedeeisen charakterisiert. Die isometrischen Ferrit-Kristalle lassen eine abschließende Wärmebehandlung am Ende des Schmiedens erkennen; hierbei wird die durch die Verformung induzierte Härtung und Versprödung des Metalls durch den mit der Rekristallisation einhergehenden Abbau von Spannungen aufgehoben. Die zahlreichen ausgelängten Schlackeneinschlüsse, die für die Wiedererlangung ihrer ursprünglichen Form eine wesentlich höhere Temperatur benötigten, belegen zu Genüge die tatsächlich erfolgte Verformung des Werkstücks. Vereinzelt ist auf Korngrenzen Zementit zu erkennen, in dem der minimale restliche Kohlenstoffgehalt gebunden ist.

Auch hier wurden WDS-Analysen durchgeführt, um die Zusammensetzung des Ferrits und der Schlackeneinschlüsse getrennt zu ermitteln. Anders als beim Roheisen sind hier im Metall nur Nickel und Phosphor in nennenswerten Mengen nach-

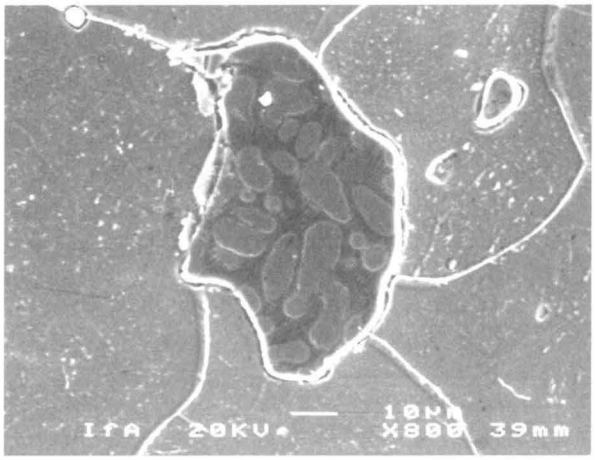


Abb. 7: Gefügebild von ferritischen Schmiedeeisen aus der Jubach-Talsperre. Gut zu erkennen sind die Korngrenzen im α-Eisen, das Schlackeneinschlüsse mit Wüstit in glasiger Matrix enthält.
Sekundärelektronenbild eines Metallschliffes (Prb.Nr. D-46/6, geätzt mit alkohol. Salpetersäure).

weisbar, Silizium und Mangan sind kaum vertreten (Tab. 3).

Die Schlackeneinschlüsse (Abb. 7) sind durchgängig zweiphasig mit rundlichen Wüstit-Dendriten in einer glasigen Grundmasse. Der Spurenelementgehalt des Wüstits (Tab. 5) entspricht dem umgebenden Metall, aus dem er durch Rückoxidation entstanden ist; die erste Wüstit-Analyse mit ihren ungewöhnlich hohen Silizium- und Phosphor-Gehalten dürfte durch umgebende Glasmatrix kontaminiert sein. Das Glas hat, was seinen Eisen- und Siliziumgehalt anbetrifft, eine annähernd fayalitische Zusammensetzung (Tab. 5). Bemerkenswert, und wahrscheinlich die Ursache dafür, daß kein Fayalit auskristallisiert ist, ist jedoch der extrem hohe Phosphor-Gehalt von rund 10 Gew.%, der uns aus Schlackeneinschlüssen in Renneisen bislang nicht bekannt geworden ist; im Gegenzug ist der Gehalt an Kalium hier markant niedriger. Die Ursache für diese Unterschiede dürfte in der unterschiedlichen Herkunft der Schlackeneinschlüsse beim Renneisen bzw. Frischeisen liegen: bei ersterem repräsentieren die Einschlüsse nur leicht modifizierte Verhüttungsschlacke, die nicht vollständig entfernt wurde, während bei letzterem die Schlackeneinschlüsse sich weit stärker auch aus den Oxidationsprodukten des Roheisens neu bilden (Rostoker & Dvokak 1990). Wenn die geringe Anzahl an Analysen auch nur qualitative Aussagen erlauben, so deuten sie doch an, daß das Vierkanteisen aus Roheisen gewonnen wurde und nicht aus Renneisen.

Der Prozeß

Die Konstruktion des Ofens, die glasigen, relativ eisenarmen Schlacken sowie das große Roheisenstück belegen, daß hier bereits nicht mehr nach dem direkten Rennfeuerverfahren Eisen gewonnen wurde, sondern nach einem indirekten Verfahren.

Warum indirekt? Im traditionellen Rennfeuer wird aus dem Erz ein unmittelbar schmiedbares, also direkt verarbeitbares Eisen gewonnen, während das hier gewonnene spröde Roheisen vor seiner Anwendung erst zu schmiedbarem Eisen gefrischt werden muß. Ein Vergleich der beiden Verfahren unter ökonomischer Betrachtung stellt sich vereinfacht wie folgt dar: Im Rennfeuer wird aus dem Erz nur ein geringer Teil des Eisens als Metall ausgebracht; die nicht weiter verwertbare Schlacke enthält noch mindestens 60 % Eisenoxid. Das als Luppe gewonnene Eisen muß vor seiner Verwendung ausgeschmiedet werden, um die Schlackeneinschlüsse weitgehend zu beseitigen;

Tab.5 : WDS-Punkte von Glas und Wüstit in Schlackeneinschlüssen des Schmiedeeisens (Proben-Nr.: D-46/6) aus der Jubach-Talsperre. (u.N.= unter Nachweisgrenze)

	Glas				Wüstit		
SiO_2	25.79	20.42	26.50	21.31	5.37	0.20	0.38
TiO_2	0.08	0.07	0.13	0.15	0.19	0.13	0.12
$Al2O_3$	2.17	4.04	4.45	2.13	3.01	0.41	0.57
FeO	51.87	60.54	51.17	57.19	87.20	93.28	95.39
MnO	4.09	3.96	4.08	4.29	1.93	1.47	1.36
NiO	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
MgO	1.39	1.13	1.21	1.27	0.67	0.31	0.27
CaO	1.59	1.51	1.89	2.88	0.35	0.07	0.13
Na_2O	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
K_2O	0.15	-	1.06	0.10	-	-	-
P_2O_5	11.44	7.68	7.93	9.43	1.65	-	-
Cl	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Summe	98.58	99.35	98.42	98.74	100.37	95.87	98.22

dabei gehen zwischen 30 und 50 % des Eisens wieder als Hammerschlag und Schmiedeschlacke verloren (Crew 1991). Hiervon ist lediglich der Hammerschlag wieder in den Verhüttungsprozeß zurückzuführen, das Eisen in der Schmiedeschlacke ist verloren.

Bei den indirekten Verfahren wird der Eisenoxidgehalt in der Verhüttungsschlacke in der Regel auf unter 30 % gedrückt, das Ausbringen ist also entsprechend deutlich höher. Zudem liegt das gewonnene Metall anders als beim Rennfeuerverfahren in flüssiger Form vor und trennt sich entsprechend vollständig von der leichteren Schlacke, so daß das Ausheizen der Luppe als Reinigungsprozeß entfällt. Dafür nimmt der Hüttenmann in Kauf, daß das gewonnene Metall zu spröde zum Schmieden ist und noch gefrischt werden muß. Damit ist ein erheblicher Abbrand verbunden; die sehr eisenreiche Frischschlacke aber kann wieder in die Verhüttung zurückgeführt werden.

Für die weitere Diskussion wird noch die Unterscheidung in graues und weißes Roheisen wichtig, da das Frischverhalten der beiden sehr unterschiedlich ist. Beim Frischen wird der Kohlenstoff aus dem Roheisen unter kontrolliert oxidierenden Bedingungen wieder herausgebrannt. Im grauen Roheisen liegt er überwiegend als Graphit vor, während weißes Roheisen ihn als Zementit (Fe_3C) gebunden hat.

Für das Frischen haben sich im Mittelalter und der frühen Neuzeit regional unterschiedliche Verfahren entwickelt (Beck 1893-1895). Sie lassen sich vereinfacht auf zwei Grundmuster reduzieren; den vermutlich älteren einstufigen Prozeß sowie den relativ weiterentwickelteren zweistufigen der Schwabenschmiede, der im 16. und 17. Jahrhundert in den meisten Gegenden Deutschlands eingesetzt wurde.

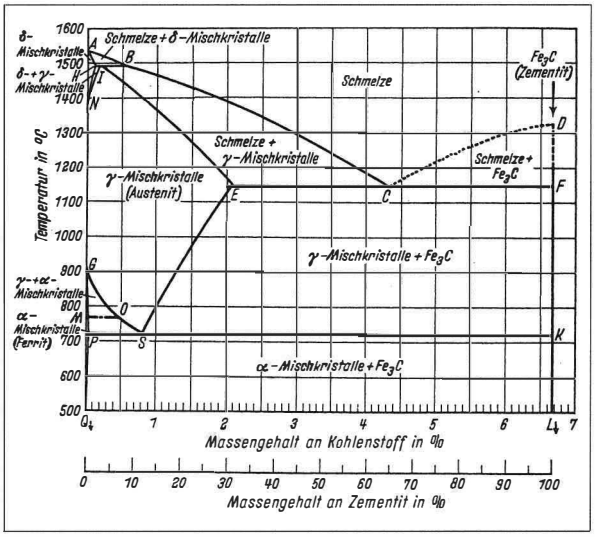
Im einstufigen Frischverfahren der Einmalschmelzerei, wie Beck (1893-1895) sie etwa für das Siegerland beschreibt, wird weißes Roheisen im offenen Frischherd entkohlt.

Dieses sog. Garfrischen (*fining*) erfolgt nach Morton & Wingrove (1971) innerhalb der oxidierenden Zone des Holzkohlebettes, verbunden mit größerer Schlackenbildung durch oxidiertes Eisen, das in die Schlackenschmelze als ungelöstes Oxid eingeht. Um die Effektivität des Prozesses zu erhöhen, muß die Schlackenbildung gefördert werden. Vor der Düse wird der größte Teil der Beimengungen des Eisens, vor allem Kohlenstoff, oxidiert; es finden aber auch Metall/Schlacke-Reaktionen in dem Schlackenbad des Herdes statt, in das das fertige Eisen abtropft und als teigige Masse am Boden verbleibt. Das in der Schlackenschmelze ungelöste Fe-Oxid reagiert mit dem Metall, das dabei weiter entkohlt wird.

Um eine ausreichende Menge Schlacke für das Schlackenbad zu erzeugen, muß durch Zuschläge die Schlackenbildung gefördert werden (Beck 1893-1895). Hierfür kommen Hammerschlag, Erz und kleine Mengen Quarz und Ton in Frage. Bei zu hohem Schlackepegel im Herd wurde die Schlacke abgestochen.

Demgegenüber muß im zweistufigen Verfahren zuerst das graue Roheisen in weißes Roheisen umgewandelt werden, d.h. der Kohlenstoff aus seiner feuerfesten Form als Graphit in die wesentlich leichter oxidierbare Form des Zementits überführt werden. Im schmelzflüssigen Zustand ist er im Eisen gelöst, so daß eine Abtrennung durch einfaches Aufschwimmen des leichteren Graphits nicht möglich ist.

Abb.8: Zustandsfelder im System Eisen-Eisencarbid (aus: Horstmann 1985)



In welche Form der Kohlenstoff im Moment der Erstarrung übergeht, hängt nicht nur von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, sondern wird auch ganz entscheidend von den übrigen Lösungsgenossen und deren Einfluß auf das Eisengitter mitbestimmt. Kristallisiert das Eisen kubisch-flächenzentriert, d.h. als γ-Eisen, so baut es den höheren Kohlenstoffgehalt in sein Gitter ein. Wird bei der Abkühlung durch den Einbau anderer Elemente in das Metallgitter hingegen unmittelbar das Stabilitätsfeld von α-Eisen erreicht, so kann nur sehr wenig Kohlenstoff in das Gitter aufgenommen werden, und es kommt zur Bildung von Graphit neben Ferrit. Den größten Einfluß der vorindustriell wichtigen Begleitelemente auf die Lage der jeweiligen Stabilitätsfelder haben Silizium und Phosphor; beide begünstigen sehr stark die Bildung von α-Eisen und sind in unseren Funden stark vertreten.

Dementsprechend geht im zweistufigen Verfahren dem eigentlichen Frischen ein Raffinations- oder Feinprozeß voraus, wie Beck (1893-1895) ihn nennt. In diesem auch als Hartzerrennen bezeichneten Schritt wird das verflüssigte Metall erst desilifiziert und z.T. dephosphorisiert, während der Gehalt an Kohlenstoff relativ unverändert bleibt. Erst im zweiten Schritt wird das so in weißes Roheisen verwandelte Metall zu reinem, schmiedbarem Eisen gefrischt.

Interpretation

Der vorliegende archäologische Befund, der den Ofen als frühen Floßofen charakterisiert (Knau & Sönnecken 1993), paßt sehr gut zu den vorgefundenen Schlacken und Metallen. Die eisenarmen vollglasigen Schlacken und das graue Roheisen sind danach die primären Produkte der Verhüttung, während die eisenreichen, wüstit-dominierten Schlacken und der geschmiedete Vierkant das Ergebnis des Frischens darstellen. Was läßt sich aus den Funden nun konkret ableiten?

Das untersuchte Roheisen zeigt zwar durch die Phosphatsäume um den Graphit eine beginnende Oxidation, doch sind noch deutliche Silizium- und Phosphorgehalte im Ferrit vorhanden. Außerdem ist der Kohlenstoff als Graphit entmischt und nicht im Eisen gelöst. Die vorliegende Probe wurde also vermutlich nur gerade angefrischt, wie auch Knau & Sönnecken (1993) unter Berufung auf F. Toussaint und D. Horstmann vermuten, vielleicht erfolgte die Oxidation auch nur durch das Abstechen des flüssigen Metalls in die dem Ofen vorgelagerten Masseln. Jedenfalls ist die erste Stufe, das *fining* nach Morton & Wingrove (1971) mit dem Herausbrennen des Siliziums und dem Einbau des Kohlenstoffs in Austenit und Zementit, noch lange nicht abgeschlossen.

Die Ausführungen von Beck (1893-1895) lassen weiterhin die Frage offen, ob es sich bei dem geborgenen Roheisen nicht um ein fehlerhaftes Verhüttungsprodukt handelt, dem durch zu stark reduzierende Bedingungen ungewollt Silizium-Gehalte aufgeprägt wurden, die zur Bildung von grauem Gußeisen führten. Dies hatte zur Folge, daß es nicht im Einmalschmelzen ausreichend gefrischt werden konnte.

Die rostbraunen, porösen Schlacken mit ihrem hohen Anteil an Wüstit sind chemisch-mineralogisch kaum von Schmiedeschlacken zu unterscheiden; ihre Form mit dem vorherrschenden teigigen Fließgefüge und die Nachbarschaft zum Floßofen berechtigen jedoch zu der Annahme, daß es sich um Frischschlacken handelt.

Sie sind das Ergebnis des Garfrischens des Roheisens, vermutlich unter Zuschlag von Hammerschlag und Quarz.

Der bei der Begehung des Geländes an der Oberfläche gefundene Vierkantstab ist wohl archäologisch nicht sicher mit dem Ofen zu verbinden; und auch die Metallanalyse wird die Herstellung dieses Schmiedeeisens aus dem Roheisen nie eindeutig belegen können. Die Fundumstände und die Metallanalysen mit ihren ähnlichen Spurenelementgehalten sprechen aber für eine Zusammengehörigkeit der beiden Metallfunde, wodurch auch das Ausschmieden der beim Frischen erhaltenen Luppe am Ort wahrscheinlich wird, zumal in Frischhütten Stabeisen gängige Produkte waren.

Das Fehlen größerer Mengen an Frischschlacken kann als Indiz dafür genommen werden, daß diese dem Verhüttungsprozeß unmittelbar wieder zugesetzt wurden. Denkbar wäre auch eine Verhüttung in späteren Zeiten, als Schlackenhalden regelrecht wie Bergwerke verliehen wurden; bei Eisengehalten von beinahe 70 Gew.% ein nur zu naheliegender Gedanke. Vermutlich wurde auch ein Teil der glasigen Hüttenschlacke als Retourschlacke wieder eingesetzt, wie der Haufen zerkleinerter Schlacke in der Böschung unmittelbar hinter dem Ofen in direkter Nachbarschaft zu dort ebenfalls gelagerter Holzkohle nahelegt.

Der Zuschlag von Kalk, wie er für entwickeltere Rennöfen und auch für die Anfänge der Roheisenproduktion am Rande der Schwäbischen Alb einige Jahrhunderte zuvor zu beobachten ist (Yalçin & Hauptmann 1994), läßt sich hier angesichts der extrem niedrigen CaO-Gehalte der Schlacken ausschließen. Vermutlich war Quarz neben den Silikatschlacken der einzige Zuschlag bei der Verhüttung, abhängig von der Zusammenset-ung des eingesetzten Erzes. Leider lassen die Funde keine Aussage über das verwendete Erz zu; Rückschlüsse aufgrund der wenigen Analysen wären rein spekulativ.

Stellung der Frischschlacken beim heutigen Forschungsstand

Angesichts der oft schlechten Erhaltung früher Öfen sowie der begrenzten Aussagekraft der reinen Metalle eröffnen die verwitterungsbeständigen und oft in großen Mengen verfügbaren Schlacken den besten Ansatz zur Rekonstruktion geschichtlicher Metallurgie. Aufgrund zahlreicher Arbeiten der letzten Jahrzehnte können die typischen Rennofen-Schlacken meist problemlos von den zugehörigen Schmiedeschlacken unterschieden werden. Fließende Übergänge und daher nicht immer eindeutige Aussagen erschweren allerdings teilweise immer noch die eindeutige Charakterisierung der sog. Ausheizschlacken, die bei der ersten Verdichtung der Luppe entstehen.

Mangels vergleichbarer Studien stellt sich die Problematik für die mittelalterlichen und frühneuzeitlichen Schlacken der weiterentwickelten Eisengewinnung momentan noch schwieriger dar. So sind zwar die Verhüttungsschlacken des Roheisenverfahrens durch ihre weitgehend glasige Struktur und den markant niedrigeren Eisengehalt leicht und eindeutig zu identifizieren, dafür aber stellt sich die Frage der Unterscheidung von Frisch- und Schmiedeschlacken.

Beide Weiterverarbeitungsverfahren sind sich prinzipiell sehr ähnlich und können in den gleichen Herden durchgeführt werden (Abb. 9). Ähnliche Bedingungen (Frischen, Schmieden) bringen ähnliche Abfälle hervor. Ein vielversprechender Ansatzpunkt scheint nach den hier vorgestellten ersten Untersuchungen die gezielte Analyse und Interpretation geeigneter Spurenelemente in Schlacken und Schlackeneinschlüssen zu sein. Phosphorhaltige Erze voraussgesetzt, wären dies im vorliegenden Fall zum Beispiel Phosphor, Kalium und Aluminium, die in der Frischschlacke gegenüber der archäologisch sicher zugehörigen Verhüttungsschlacke um den Faktor 10 angereichert (Phosphor) bzw. 20 verarmt (Kalium und Aluminium) sind. Die Erklärung dafür liegt in dem unterschiedlichen Verhalten der Elemente bei der Roheisen-Gewinnung: Phosphor wird mit reduziert und dadurch weitgehend in das Metall übertragen, während Kalium, eingebracht aus Holzkohlenasche, und Kalium und Aluminium aus dem Erz und z.T. auch der verschlacketen Ofenwandung (Kronz & Keesmann 1994) vollständig in die Schlacke übergehen. Die saubere Trennung von Metall und Schlacke - ein Charakteristikum der Roheisengewinnung gegenüber dem Rennfeuerverfahren - verschärft diesen Effekt noch. Beim Frischen wird dann das Phosphor als erstes mit oxidiert und damit in reichem Maße in die neu gebildete Schlacke übertragen, während der Eintrag von Kalium und Aluminium beschränkt bleibt. So über

Das Frischfeuer A. Die Blaſebälge B. Die Zungen C. Der Hammer D. Das fließende Waſſer E.

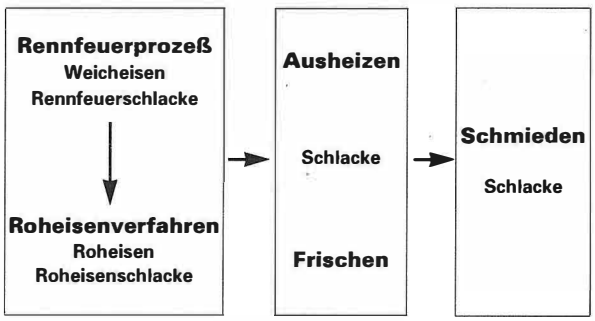
Abb. 10: Darstellung einer Frischhütte aus AGRICOLA (1556). Die technischen Einrichtungen und die Verfahrensbedingungen sind beim Frischen ähnlich wie beim Schmieden. Dies äußert sich vor allem in der Ähnlichkeit von anfallenden Abfällen beider Verfahren, wie z.B. Schlacken und Hammmerschlag

wiegt der Phosphorgehalt der von uns analysierten Frischschlacke den Kaliumgehalt deutlich und erreicht rund die Hälfte des Aluminiumgehaltes; demgegenüber sind in zahlreichen Schmiedeschlacken und erst recht in Ausheizschlacken die Kalium- und Aluminiumgehalte relativ zum Phosphorgehalt deutlich höher (z.B. Hauptmann & Mai 1991, Keesmann & Hilgart 1992). Auch Schmiedeschlacken von indirekt gewonnenem Roheisen sollte keine erhöhten Phosphorgehalte aufweisen, da dieses ja beim Frischen nahezu vollständig entfernt wird.

Arbeiten von Killick & Gordon (1987) und Rostoker & Dvorak (1990) weisen für neuzeitliche Frisch- und Puddelschlacken ähnliche Wege auf.

Sichere Aussagen sind wie stets jedoch nur auf der Basis eingehender Untersuchungen und ausgewogener Interpretationen eines gesamten archäometallurgischen Fundspektrums möglich; so kann die vorgelegte Arbeit nur ein erster Schritt zur Bearbeitung dieser hochinteressanten spätmittelalterlichen bis frühneuzeitlichen Schlackentypen sein.

Abb.9: Roheisen und Rennfeuerverfahren bringen deutlich unterschiedliche Metalle und Verhüttungsschlacken hervor. Probleme bereitet die Unterscheidung von Schlacken, die beim Frischen von Roheisen und beim Ausheizen von Rennfeuerluppen entstehen. Anhand von Schmiedeschlacken ist es ebenso bisher kaum möglich zu bestimmen, ob das geschmiedete Metall bei der direkten oder indirekten Herstellung von schmiedbarem Eisen entstanden ist.



Literatur

AGRICOLA, G.:
De re metallica libri XII. Basel 1556. Ed.: Prescher, H., Berlin 1974.

BECK, L. (1893-1895):
Die Geschichte des Eisens in Technischer undKulturgeschichtlicher Beziehung. Zweite Abteilung. Braunschweig. .

BLEICHER, W. (1991):
Die Bedeutung der eisenzeitlichen Höhlenfunde des Hönnetals. Altenaer Beiträge, Bd. 19, Altena.

CREW, P. (1991):
The Experimental Produktion of Prehistoric Bar Iron. JHMS 25, 21-26.

HAUPTMANN, A. & MAI, P. (1989):
Chemische und mineralogische Untersuchungen an Schlacken aus der Colonia Ulpia Traiana.- In: Spurenlese, Beiträge zur Geschichte des Xantener Raumes, Hrsg. G. Precht & H.-J. Schalles, Köln.

HAUPTMANN, A. & WEISGERBER, G. (1983):
Eisen im Siegerland - ein archäometallurgisches Projekt.- Offa 40, 69-75, Neumünster.

KEESMANN, I. (1989):
Chemische und mineralogische Detailuntersuchungen zur Interpretation eisenreicher Schlacken. In: Archaeometallurgy of Iron, Results Achieved 1967-1987. International Symposium of the „Comité pour la Sidérurgie ancienne de l'UISPP" in Liblice, 5.- 9.10.1987, Hrsg.: R. Pleiner, 17-34, Prag.

KEESMANN, I. & HILGART, Th. (1992):
Chemische und mineralogische Untersuchung der Schlacken von Manching.- Manching 15, 391-413, Wiesbaden.

KILLICK, D. & GORDON, R.B. (1987):
Manufactures of Puddling Slags from Fontley, England and Roxbury, Connecticut, USA.- JHMS 21, 28-36.

KNAU, H.L. (1992):
Vom Rennfeuer zum Osemund. Neuere Forschungen zur Frühgeschichte des Eisens. Der Märker 41, 103-111.

KNAU, H.L. & SÖNNECKEN, M. (1993):
Spätmittelalterlicher Floßofen in der abgelassenen Jubach-Talsperre freigelegt. Stahl und Eisen 113, 127-128.

KRONZ, A. & KEESMANN, I. (1994):
Zur Petrologie von Fayalitschlacken als Indikator der vorneuzeitlichen Eisentechnologie im Dietzhölztal (Lahn-Dill-Kreis).- Jahrestagung Archäometrie (Abstract), Oldenburg.

MORTON, G.R. & WINGROVE, J. (1971):
The charcoal finery and chafery forge. Bull. Hist. Met. Group, Vol. 5, 24-28.

ROSTOKER, W. & DVORAK, J. (1990):
Wrought Irons: Distinguishing Between Processes.- Archeomaterials 4, 153-166.

SÖNNECKEN, M. (1971):
Die mittelalterliche Rennfeuerverhüttung im märkischen Sauerland. Landeskundliche Karten und Hefte der Geographischen Kommission für Westfalen. Hrsg.: W. Müller-Wille und E. Bertelsmeier. Münster.

YALÇIN,Ü. & HAUPTMANN, A. (im Druck):
Zur Archäometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg.

metallum, i, n:
Grube, Bergwerk (oft pl.);
Metall, auch Gestein, Mineral

μεταλλον, το:
Grube, Stollen;
bsd. a) Bergwerk (meist pl.)
b) Steinbruch

DMT

Inhalt

Seite

M. Ganzelewski/Th. Rehren
Das Frischen von Roheisen am Beispiel des spätmittelalterlichen Fundplatzes von Kierspe im Märkischen Kreis 5

D. Kirchner/St. Brüggerhoff
Die Katharinenkirche in Oppenheim Klimatische und Immissionseinflüsse auf Stein- und Glassubstanz 15

ISSN 0947-6229

Nr. 1 Bochum 1994

METALLA

Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums

Impressum:

Herausgeber:
Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Museumsdirektor: Dr. phil. Rainer Slotta
Schriftleiter: Dr. rer. nat. Thilo Rehren
Layout + Titelgestaltung:
Dipl.Des. Karina Schwunk
Fotos: Abb.1, Seite 6: M. Sönnecken
Alle weiteren von den Autoren

Am Bergbaumuseum 28
D-44791 Bochum

ISSN 0947-6229