

Aufbau dreier römischer Eisenluppen und der damit verbundenen Schlackenbestandteile vom Magdalensberg, Kärnten

Von Georg Khevenhüller, Roland Mitsche
und Felix Trojer

Über dieses Thema berichtete der Letztgenannte (TROJER) schon einmal in der Radex-Rundschau und in der Carinthia II (1), (2). Nunmehr lagen den Verfassern zwei neue Proben zur Untersuchung vor, welche in dieser Arbeit als Luppe 1 und 2 beschrieben werden. Eine Neuuntersuchung der Luppe aus dem Jahre 1952 (1), (2) wird hier unter Luppe 3 gegeben.

Luppe 1.

Die olivenartig geformte Probe steckte in einem rotgebrannten, festgestampften Lehmboden (Raum OR/16), der als Unterlage bei der dort vorgenommenen Eisenverarbeitung gedient hatte. Diese Probe wurde beim Ausschlämmen der Lehmplatte in den Rückständen, bestehend aus oxydierten Schlacken, Magnetitstaub, Gesteinssplintern und Sand gefunden.

Über diese Luppe wurde schon in der Carinthia I (3) kurz berichtet und darauf soll nun näher eingegangen werden. Die Luppe 1 wurde chemisch und metallographisch untersucht. Sie war etwa 2 cm³ groß und äußerlich braun gefärbt. Durchschnitten und angeschliffen, zeigte sich, daß der Kern der Probe noch überwiegend metallisch ist und die Hülle der Luppe sich aus Schlacke, Oxydations- und Hydratationsprodukten mit verklebtem „Erdreich“ zusammensetzt.

Vom metallischen Kern konnte leider nur eine kleine Probe für die metallographische und chemische Untersuchung entnommen werden, die freundlicherweise Herr Prof. Dr.-Ing. A. LEGAT-Leoben übernahm. Sein Befund war: das sehr inhomogene Luppeneisen besteht örtlich sehr verschieden aus Ferrit, einem Ferrit-Perlit-Gemisch, Perlit und vielleicht etwas sekundärem Zementit. Graphit konnte nicht festgestellt werden. Als Durchschnittswerte waren bestimmbar 0,67 % C und 0,14 % Mn. Wegen noch anhaftender Schlacke war eine Si-Bestimmung nicht möglich.

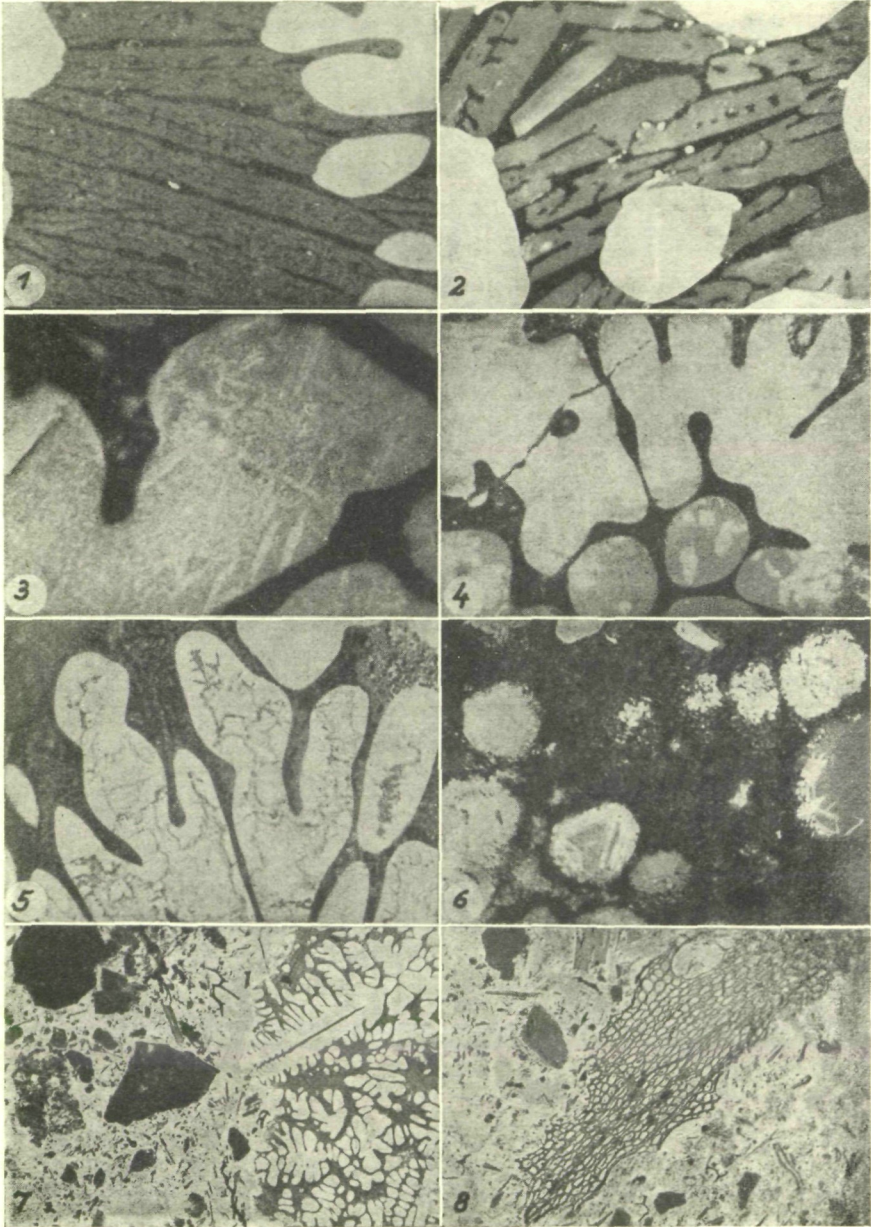
Die mikroskopische Untersuchung der Schlackenreste und des anhaftenden „Erdreiches“ ließ sich leichter durchführen. Hierzu wurde auf der braunen Oberfläche der Probe eine polierte Ebene erzeugt und diese unter dem Mikroskop im Auflicht betrachtet. Die Abb. 1 (830 ×) gibt eine ungefähre Übersicht der vorhandenen Schlackenbestandteile wieder. Man erkennt darin helle, eiförmige und gelappte Kristalle, die vornehmlich aus FeO bestehen und daher Wüstite sind. Die Kristalle lagen eingebettet in einer Masse, im wesentlichen bestehend aus mittelgrauem tafelig und skelettförmig gebautem Fayalit = Fe₂SiO₄ und

dunkelgrauem silikatischem Glas. Im Glas liegen noch einige hellweiß reflektierende Ferrit-Kriställchen = metall. Fe. Die Abb. 2 (1410 ×) gibt eine gleichartige Stelle in Ölimmersion wieder, wodurch die Reflexionsunterschiede verstärkt werden. Jetzt erscheint das Glas dunkel, nahezu schwarz, und der Wüstit hellweiß. Betrachtet man die Wüstit-Kristalle in Ölimmersion bei stärkerer Vergrößerung eingehender, dann zeigen sie einen sehr inhomogenen Aufbau. Einmal fällt nach Abb. 3 (1410 ×) auf, daß sie aus einer dunkleren Grundmasse und einer hellen Komponente bestehen. Nach Abb. 3 (1410×) bietet sich die helle Komponente teils als diskusähnliche, nach Abb. 4 (980×) aber auch in Form globularer Entmischungen dar. Die dunklere Grundmasse dieser beiden Abbildungen ist auf Grund der Polierhärte, des Reflexionsvermögens, der Ätzeigenschaften und Phasengleichgewichte FeO und die helle Komponente Magnetit = FeFe_2O_4 . Daß die Gegenwart von derartigen Magnetit-Einschlüssen auf oxydierende Einflüsse während der Abkühlung der Lupe nach dem Schmelzprozeß zurückzuführen ist, zeigt sehr deutlich Abb. 5 (980×). Hier besteht die Wüstit-Oberfläche nur noch aus Magnetit, die inneren Wüstit-Partien enthalten zahllose Magnetit-Entmischungen. Die dunkle Konturierung der massiven Magnetit-Partie gegenüber den Wüstit-Resten ist auf durch Bodenfeuchtigkeit zurückzuführende Hydratation des FeO entstanden. Die oxydierenden Einflüsse während der Abkühlung der Lupe gingen stellenweise so weit, daß komplett in Magnetit umgewandelte Wüstite noch weiter unter Bildung von Hämatit = Fe_2O_3 oxydierten. In Abb. 6 (980 ×) ist ein derartiger Fall erfaßt. Kugelförmige Wüstite sind komplett in Magnetit umgesetzt und zeigen überdies noch helle Hämatit-Lamellen, die von der ehemaligen Wüstit-Oberfläche in das Kristallinnere drangen und im oberen rechten Bildteil den ehemaligen Wüstit sogar schon zur Gänze ersetzen. Die dunkle Grundmasse der Abbildung besteht vornehmlich aus hydratisiertem Glas und Porenfüllung durch „Erdreich“. Wir haben das Reflexionsvermögen der Wüstit- und Magnetit-Kristalle gemessen und fanden stark streuende Werte.

% R für $\lambda = 589\mu\mu$	
Wüstit	17.2 — 18.0
Magnetit	20.0 — 21.2

Die starke Streuung bei Wüstit ist gewiß in erster Linie auf unterschiedlichen Oxydationsgrad und weniger auf verschiedene (MnO + MgO)-Gehalte zurückzuführen. Es ist natürlich schade, daß die Schlackenmenge zu einer chemischen Analyse nicht ausreicht. Sicher wird sich aber wieder einmal eine geeignete Probe für derartige Untersuchungen finden. Wir führen hier zur besseren Übersicht eine zur Lupe 3 gehörige Schlackenanalyse aus einer älteren Arbeit (1) an, die auf Grund des Phasenbestandes den vorliegenden Schlackenresten ähnlich ist:

SiO_2 19.50 %, Fe 1.10 %, FeO 61.72 %, Fe_2O_3 4.41 %, Al_2O_3 + TiO_2 6.33 %, Mn 0.77 %, CaO 1.68 %.



Abbildungen 1—8
Beschreibung siehe Text.

Schon seinerzeit war es nicht möglich, aus der Analyse einen zwingenden Schluß auf die Verwendung des manganreichen Hüttenberger Erzes für die Erzeugung des Luppeneisens zu ziehen. Auch jetzt ist ein solcher Schluß aus den Schlackenresten der Luppe 1 nicht möglich.

In nichtoxydiertem Zustand, also unmittelbar nach der Schlackenbildung, gleichen diese Schlackenreste sehr jenen von B. NEUMANN und H. KLEMM untersuchten Rennfeuerschlacken (4).

Schließlich seien noch einige mineralogisch interessante Details wiedergegeben, die durch die lange Lagerung im feuchten Boden zustande kamen. Sowohl das metallische Fe als auch der Wüstit gingen in $\text{FeO}(\text{OH})$ über und lieferten so reichlich Bindemittel zur Anlagerung von „Erdreich“. Die Abb. 7 ($100\times$) zeigt im linken Bildteil Quarz, Glimmer und andere Mineralkörner neben Holzkohleteilchen, durch Nadeleisenerz und Rubinglimmer, beide $\text{FeO}(\text{OH})$, im Bild hellgrau, verkittet, und im rechten Bildteil ist Schlacke bei schwacher Vergrößerung ersichtlich. Die Abb. 8 ($100\times$) gibt die Zelltextur eines Holzkohleteilchens wieder. Die Durchdringung und Verkittung der Fremtteilchen ist, wie Abb. 7 ($100\times$) wiedergibt, außerordentlich innig. Teilweise zeigt das Nadeleisenerz in Wechsellagerung mit Rubinglimmer wunderbar gebänderte Texturen (Abb. 9, $130\times$) und der Rubinglimmer ausgezeichnete tafelige Entwicklung (Abb. 10, $1410\times$).

Gelegentlich gewinnt man den Eindruck, daß nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Eisenhydroxyde vorhanden sind, da stellenweise das Reflexionsvermögen offenbar durch höhere Wassergehalte ganz wesentlich, auch unter etwa 12,3 %, herabsinkt. Ganz besonders seltsam sind Pseudomorphosen dieser Eisenhydroxydminerale nach Wüstit mit noch unveränderten lamellaren Magnetit-Entmischungen, Abb. 11 ($1410\times$). Die Magnetit-Entmischungen entsprechen haargenau jenen in Wüstit nach Abb. 3. Dies zeigt, daß FeO gegenüber den Atmosphärlilien und den Verhältnissen im Boden bedeutend weniger stabil ist als Magnetit. Auch die Glasphase kann nach Abb. 12 ($980\times$) hydratisieren. Verglichen mit Abb. 2 (Achtung, verschieden harte Kopien!) ist nun die hydratisierte Glasphase durch $\text{FeO}(\text{OH})$ bedeutend heller reflektierend als Fayalit, der gegenüber den Atmosphärlilien wieder wesentlich stabiler erscheint.

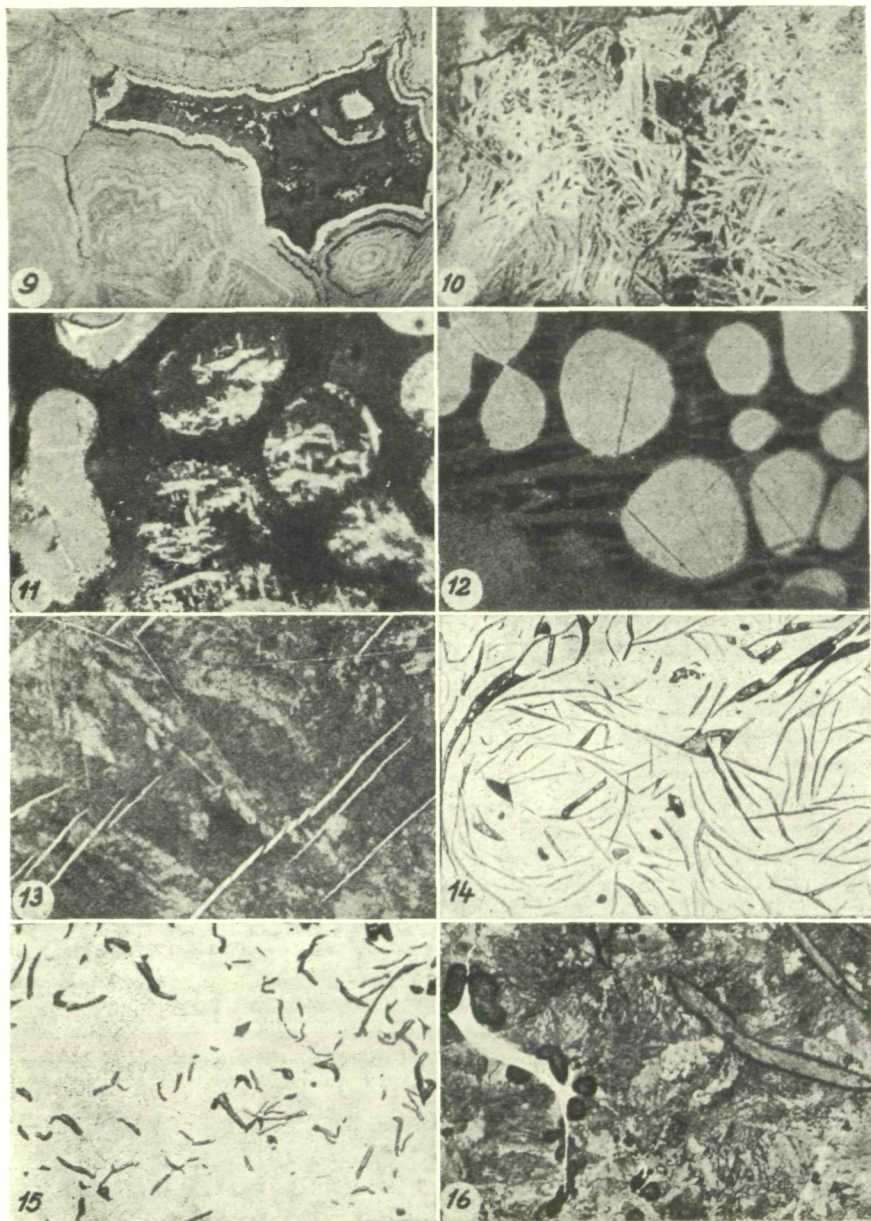
Luppe 2.

Luppe 2 wurde einem Haufen von ca. 12 kg nußgroßer Schlackenstücke entnommen, die verstreut in der Erde lagen. Die Erdschichte enthält keinerlei Anzeichen eines Werkstättenbetriebes (Raum F).

Prof. LEGAT konnte an dieser Luppe die folgenden Durchschnittswerte ermitteln:

C 1.43 %, Mn 1.13 %, Si 0.57 %, P 0.266 %, S 0.015 %.

Abwesend sind Cu, Cr und Ni. Der hohe Mangangehalt könnte hier für die Verwendung des manganreichen Hüttenberger Erzes sprechen. Im allgemeinen sind aber die beiden Luppenanalysen so sehr verschieden, daß wir uns einer endgültigen Aussage darüber noch enthalten



Abbildungen 9—16
Beschreibung siehe Text.

müssen. Schon diese beiden Eisenanalysen zeigen, daß die Erzeugnisse der „Magdalensberger Hüttenleute“ sehr ungleichmäßig ausfielen, was an sich bei den damaligen Arbeitsmethoden sehr verständlich erscheint (5), (6), umso mehr, als man prinzipiell damit rechnen muß, daß Erze aus verschiedenen Vorkommen verhüttet wurden.

Die metallische Grundmasse enthält Stellen mit Kohlenstoffgehalt zwischen 1.2 und 2.4 %. Die Stellen niedrigen Kohlenstoffgehaltes zeigen sekundäre Zementit tafeln in perlitischer Grundmasse. Bei den höheren Kohlenstoffgehalten findet man sowohl ein Graphiteutektikum als auch ledeburitische Stellen. Vereinzelt ist Phosphideutektikum vorhanden.

Luppe 3.

Die chemische Analyse der Luppe 3, deren örtliche Fundverhältnisse leider nicht näher bekannt sind (1), ergab für den metallischen Kern folgende Durchschnittswerte, die freundlicherweise Prof. E. H. SCHULZ-Dortmund im Jahre 1952 ermittelte:

Graphit 2.60 %, gebundenes C 0.72 %, Si 0.60 %, Mn 0.57 %, P 0.140 %, S 0.025 %, Cu 0.04 %.

Diese Durchschnittsanalyse entspricht prinzipiell einem sehr niedrig gekohlten Roheisen mit mittleren Si- und Mn-Gehalten. Der Phosphorgehalt ist verhältnismäßig hoch, während der Schwefelanteil in Anbetracht der relativ stark sauren Schlacke (siehe unter Luppe 1) niedrig ist. Der Cu-Gehalt könnte einen wertvollen Hinweis auf die Herkunft des verhütteten Erzes geben. Der Mangangehalt ist so hoch, daß die Verwendung von Hüttenberger Erz nicht absolut auszuschließen ist. Der Kern der Eisenluppe ist außerordentlich heterogen. In unmittelbarer Nachbarschaft, etwa 1 mm entfernt und stellenweise unmittelbar aneinander grenzend, finden sich folgende Gefüge vor:

- a) Metastabile Ausbildungen mit Perlit und sekundären Zementit tafeln, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von ca. 1.2 %, Abb. 13 (100 ×, mit alkohol. HNO₃ geätzt).
- b) Stabile Gefüge mit Kohlenstoffgehalten von weit über 4 %, Abb. 14 (100 ×, ungeätzt).
- c) Stabile und metastabile Mischgefüge mit den verschiedensten Kohlenstoffgehalten. In Abb. 15 ist 100 fach eine ungeätzte Stelle mit gedrungenen bis fast punktförmigen Graphitausscheidungen dargestellt. Man erkennt deutlich primäre γ -Mischkristalle, um welche das Graphiteutektikum ausgeschieden ist.
- d) Gemischt metastabile-stabile Gefüge mit Anreicherung an Phosphor, welcher in Form eines ternären Eutektikums von Fe₃P-Fe₃C-Eisenmischkristallen, also als Steadit, auftritt. Abb. 16 gibt in 250-facher Vergrößerung, HNO₃-geätzt, eine solche Stelle wieder. In einer perlitisch-sorbitischen Grundmasse liegen gedrunge- tafelige Graphitquerschnitte vor; weiters erkennt man als weiße Inseln den Steadit in seiner charakteristischen Form. Besonders auffallend und

ausdrücklich vermerkt seien die dunklen Ausscheidungen unmittelbar in der Nähe des Steadits, welche mit großer Wahrscheinlichkeit kugelige Graphitformen darstellen. Eine ausführliche Gefügeuntersuchung dieser Luppe 3 wird gesondert publiziert.

Abschließend wäre zu der Schlackenzusammensetzung und den C-Gehalten der Eisenluppen zu bemerken, daß hier zwischen der Metall- und Schlackenphase offenbar keine Gleichgewichtsverhältnisse vorherrschten, denn der hohe Wüstit-Gehalt der Schlacke würde leicht zur gänzlichen Oxydation des ausgewiesenen C-Gehaltes des Luppeneisens ausreichen. Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei den Eisenproben mit 1.43 und 3.32 % C nicht um Luppen im Sinne der Eisentechnik jener Zeit handelt. Man muß aber mit der Möglichkeit rechnen, daß die Magdalensberg-Metallurgen ein Verfahren ausgeübt haben, bei welchem bewußt auf höhere Kohlenstoffgehalte hingearbeitet wurde.

Die Luppe 1 mit 0.67 % C dürfte den ehemaligen Zielen nach etwas kohlenstoffreicherem Eisen schon direkt entsprochen haben, zumal gefundene Werkzeuge in ihrem überwiegenden Teil hauptsächlich aus einem derartigen Eisen bestehen. Die Luppen 2 und 3 können mit der zunächst noch notwendigen Vorsicht vielleicht sogar als beabsichtigtes Vorprodukt angesehen werden. Möglicherweise handelt es sich aber bei Luppe 3 auch um eine verunglückte Charge. Ausführliche Untersuchungen zur Metallurgie des Magdalensberges sind im Gange.

Zusammenfassung:

Es liegen nun vom Magdalensberg insgesamt drei Angaben über die chemische Zusammensetzung von Luppeneisen und einer dazugehörigen Schlacke vor. Aus Werkzeugfunden vom Magdalensberg zu schließen, scheint die Luppe mit 0.67 % den damaligen Schmelzzielen entsprochen zu haben. Die Schlackenbestandteile sind vornehmlich Wüstit, Fayalit und Glas. Sie stehen mit den kohlenstoffreicheren Eisenteilchen nicht im Gleichgewicht. Durch die lange Lagerung der Proben im Boden entstanden in ihnen interessante Hydratationserscheinungen an Wüstit.

Literatur:

- (1) F. TROJER, Radex-Rundschau, 3 (1952), S. 132—136.
- (2) F. TROJER, Carinthia II (1952), S. 73.
- (3) R. EGGER, Carinthia I (1961), S. 173—177.
- (4) B. NEUMANN u. H. KLEMM, Archiv f. Metallkunde, 3 (1949), S. 7—11.
- (5) R. HERWIG, Archiv f. Eisenhüttenwesen, 22 (1951), S. 343—354.
- (6) E. H. SCHULZ, Stahl und Eisen, 72 (1952), S. 1448—49.

Anschriften der Verfasser:

Georg Graf Khevenhüller, Niederosterwitz,
Prof. Dr. Roland Mitsche, Leoben, Montanistische Hochschule,
Dozent Dr. Felix Trojer, Radenthein.