

Phosphorlegierter Stahl – ein Werkstoff der keltischen Schmiede im Donaauraum

Hubert Preßlinger, Trieben

Einleitung

Bei archäologischen Grabungen auf dem nördlich der Donau gelegenen Gründberg in der Stadtgemeinde Linz wurden vier Depots mit Stahlprodukten (1) freigelegt (Abb. 1). Die Stahldepots, welche etwa um 100 vor Christus angelegt worden waren, bestanden aus insgesamt 45 Stahlwerkstücken (2)-(4). In der Stahlstadt Linz war es daher naheliegend, dass die voestalpine Stahl/Linz gebeten wurde, die archäologischen Stahlprodukte zu untersuchen.

Probennahme

Die Stahlfundstücke wurden zunächst restauriert. Aus 25 Werkstücken entnahm der Restaurator des Museums Nordico/Linz mechanisch Keilproben. Die Keilproben wurden für die lichtoptische Beurteilung am Mikroskop präpariert. Nach der Vorbegutachtung am Lichtmikroskop (ungeätzt und geätzt) erfolgte die mikroanalytische Bewertung an der Mikrosonde bei voestalpine Stahl/Linz.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Gefügebeurteilung der Keilproben und der Mikrohärtewerte

Probe Nr.	Fund Nr.	Fund-objekt	Härtewert (HV 0,1 kp/10 s)	Schliffbeurteilung Anteil der jeweiligen Phasen in Flächen-% (= Axx %)
1	58	Fleischhaken	80-130	Ferrit (polygonal + grobstängelig) (A 85 %); Ferrit + Perlit (A 15 %)
2	60	Schwert	220-310	Ferrit (grob- und feinkörnig) (A 100 %)
3	68	Tüllenbeil	120-210	Ferrit (grobkörnig) (A 95 %); Ferrit + Perlit (A 5 %)
4	70a	Amboss	120-450	Ferrit (stark kaltverformt) (A 100 %)
5	70b	Amboss	120-190	Ferrit + Perlit (A 30 %); Ferrit (grobkörnig) (A 70 %)
6	72	Nabenreif	110-160	Ferrit + Perlit (A 50 %); Ferrit (grobkörnig) (A 50 %)
7	73	Nabenreif	150-180	Ferrit (A 95 %); Ferrit + Perlit (A 5 %)
8	75	Tüllenbeil	120-230	Ferrit (A 60 %); Ferrit + Perlit (A 40 %)
9	77	Barren	120-550	Perlit (A 30 %); Ferrit + Perlit (A 65 %); Ferrit (A 5 %)
10	78	Barren	140-210	Perlit (mit Korngrenzenferrit) (A 100 %)
11	82	Zangenholm	140-210	Ferrit (polygonal) (A 95 %); Ferrit + Perlit (A 5 %)
12	83	Spieß	110-150	Ferrit (polygonal) (A 100 %)
13	85	Nabenreif	110-120	Ferrit (polygonal, grobkörnig) (A 100 %)
14	86	Setzhammer	160-320	Ferrit (extrem stark verformt) (A 70 %); Perlit + Korngrenzenferrit (A 30 %)
15	87	Hammer	120-560	Ferrit (A 60 %); Ferrit + Perlit (A 20 %); Martensit (A 20 %)
16	89	Nabenreif	100-450	Ferrit (grobkörnig) (A 90 %); Ferrit + Perlit (A 10 %)
17	90	Hakenamboss	160-560	Perlit mit Korngrenzenferrit (A 30 %); Ferrit + Perlit (A 70 %)
18	91	Lappenbeil	110-580	Ferrit (grob- und feinkörnig) (A 100 %)
19	92	Hammer	160-680	Ferrit (extrem stark verformt) (A 90 %); Ferrit + Perlit (A 10 %)
20	93	Hammer	190-260	Perlit mit Korngrenzenferrit (A 30 %); Ferrit + Perlit (A 70 %)
21	95	Schlüssel	110-170	Ferrit (grobkörnig) (A 100 %)
22	96K	Dreizack	165-245	Perlit mit Korngrenzenferrit (A 30 %); Ferrit + Perlit (A 70 %)
23	96G	Dreizack	170-205	Perlit mit Korngrenzenferrit (A 40 %); Ferrit + Perlit (A 60 %)
24	96T	Dreizack	110-145	Ferrit (A 100 %)
25	97	Radreifen	120-220	Ferrit (grob- und feinkörnig) (A 95 %); Ferrit + Perlit (A 5 %)
26	98	Hammer	200-320	Ferrit (extrem stark verformt) (A 100 %)
27	108F	Hammer	100-150	Ferrit (feinkörnig) (A 100 %)
28	108H	Hammer	200-300	Perlit (A 100 %)
29	109	Kesselhaken	120-190	Ferrit (polygonal) (A 100 %)
30	109a	Kesselhaken	140-210	Ferrit (grob- und feinkörnig) (A 55 %); Ferrit + Perlit (A 45 %)
31	109b	Kesselhaken	140-700	Ferrit + Perlit (A 100 %)



Abb. 1: Archäologische Ausgrabungen am Gründberg, Linz, Österreich, freigelegte Stahlprodukte.

Ergebnisse der metallographischen Untersuchung

Die Beurteilungsergebnisse, die am Lichtmikroskop gewonnen wurden, sind in **Tabelle 1** zusammengestellt. Die Zuordnung der Proben erfolgte nach den vom Museum vorgegebenen Fundnummern.

Aus den in **Tabelle 1** beschriebenen Schlißbeurteilungen erkennt man, dass von den keltischen Schmieden im Donauraum Stahlwerkstoffe (2) mit den Gefügen Ferrit, Ferrit/Perlit und Perlit verwendet wurden.

An den einzelnen Keilproben wurden weiters Mikrohärtemessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der mittleren Spalte in **Tabelle 1** aufgelistet sind. Überraschend zeigen die Werte der Mikrohärtprüfung, z. B. bei Probe 2, Fund Nr. 60 oder Probe 18, Fund Nr. 91, mit Härtewerten bis 580 HV keine Übereinstimmung mit der Gefügebeurteilung.

Um diese offene Frage der hohen Härte des Ferrites zu klären, wurden mikroanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse aus der Mikrosondenbeurteilung sind in **Tabelle 2** aufgelistet. Darin erkennt man, dass die Elemente Mangan, Kupfer und Schwefel in minimalen chemischen Konzentrationen in den Stahlwerkstoffen vorhanden sind. Phosphor dagegen kommt in einzelnen Stahlstreifen der Stahlprodukte mit Gehalten bis zu 0,70 Masse-% vor. Korreliert man die maximalen Phosphorgehalte der einzelnen Stahlstreifen mit den Spitzen der Mikrohärtewerte (**Abb. 2**), so kann man daraus ableiten, dass die keltischen Schmiede die Werkstücke, bei denen von den Kunden Anforderungen an die Härte gestellt wurden, aus vielen phosphorhaltigen Stahlstäben durch Feuerschweißen herstellten. Neben Phosphor, der im Ferritgitter als Mischkristallhärter wirkt, wurde auch die Kaltverformung zur Steigerung der Härte genutzt. Die Kaltverformung steigerte die Härte im Werkstück bei 0,3 Masse-% Phosphor von 180 auf 550 HV bei einer Belastung von 0,1 kp/10 sec (**Abb. 2**).

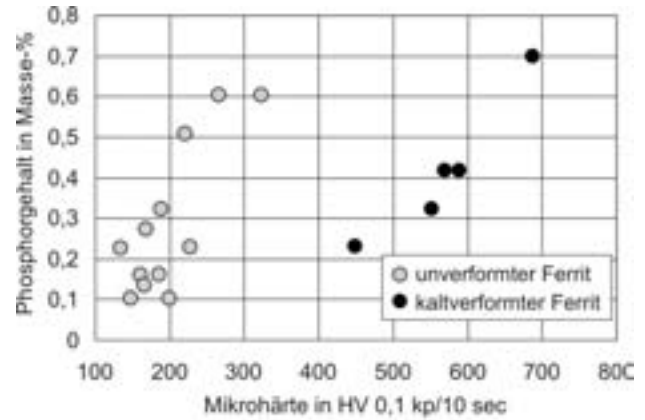


Abb. 2: Zusammenhang zwischen dem Phosphorgehalt der Stahlproben und der Mikrohärt bei unverformtem und kaltverformtem Ferrit.

Tabelle 2: Zusammenstellung der mikroanalytischen Untersuchungsergebnisse, Angaben in Masse-%.

Probe Nr.	Fund Nr.	Fund-objekt	P	Mn	Cu	S	P _{max}
1	58	Fleischhaken	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,08
2	60	Schwert	0,37	<0,01	0,01	<0,01	0,60
3	68	Tüllenbeil	0,28	<0,01	0,01	<0,01	0,60
4	70a	Amboss	0,11	0,01	0,02	0,01	0,20
5	70b	Amboss	0,09	0,01	0,01	<0,01	0,15
6	72	Nabenreif	0,08	<0,01	0,01	<0,01	0,16
7	73	Nabenreif	0,15	<0,01	0,01	<0,01	0,30
8	75	Tüllenbeil	0,08	<0,01	0,01	<0,01	0,20
9	77	Barren	0,03	0,01	0,02	0,01	0,30
10	78	Barren	<0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
11	82	Zangenhalm	0,15	<0,01	0,01	<0,01	0,50
12	83	Spieß	0,11	0,01	0,01	<0,01	0,24
13	85	Nabenreif	0,06	0,01	0,01	0,01	0,20
14	86	Setzhammer	0,05	0,01	0,02	0,01	0,17
15	87	Hammer	0,17	0,01	0,01	0,01	0,40
16	89	Nabenreif	0,11	0,01	0,01	<0,01	0,20
17	90	Hakenamboss	0,10	0,01	0,01	0,01	0,30
18	91	Lappenbeil	0,14	0,01	0,01	<0,01	0,40
19	92	Hammer	0,24	0,01	0,01	0,01	0,70
20	93	Hammer	0,08	0,01	0,01	0,01	0,20
21	95	Schlüssel	0,05	<0,01	0,01	<0,01	0,12
22	96K	Dreizack	0,12	<0,01	0,01	<0,01	0,28
23	96G	Dreizack	0,28	<0,01	0,01	0,01	0,60
24	96T	Dreizack	0,03	<0,01	0,02	<0,01	0,12
25	97	Radreifen	0,13	<0,01	0,01	<0,01	0,20
26	98	Hammer	0,19	0,01	0,01	0,01	0,30
27	108F	Hammer	0,03	0,01	0,01	<0,01	0,10
28	108H	Hammer	0,01	0,07	0,01	0,01	0,05
29	109	Kesselhaken	0,02	<0,01	0,01	<0,01	0,08
30	109a	Kesselhaken	0,18	0,01	0,01	0,01	0,30
31	109b	Kesselhaken	0,05	0,01	0,01	0,01	0,15

Die Vorstellung der Untersuchungsergebnisse wäre aber unvollständig, würde man nicht auch auf die verschiedenen Gefügeanteile einzelner Stahlprodukte eingehen. Es folgen nun zwei Gefügebeurteilungen, die eines Lappenbeiles sowie die eines Hakenambosses.

Lappenbeil (Fund Nr. 91)

Abb. 3 und 4 zeigen das Lappenbeil bzw. dessen Gefüge. Man erkennt sehr klar, dass das Werkstück aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Stahlsorten durch Feuerschweißen hergestellt wurde. Nach heutiger Terminologie ist für dieses Werkstück der Begriff „Mehrlagen-Verbundwerkstoff“ zu verwenden.

Das Gefüge besteht aus Zeilen von Ferrit unterschiedlicher Korngröße sowie aus Zeilen von Ferrit und Perlit. Das Ergebnis der mikroanalytischen Beurteilung bestätigt diese Mehrlagigkeit. Am Beispiel der Phosphorverteilung in Abb. 5 ist zu sehen, dass einzelne Ferritzeilen (grobkörniger Ferrit) Phosphorgehalte bis zu 0,6 Masse-% aufweisen.



Abb. 3: Lappenbeil, Fund Nr. 91, Gründberg, Linz, Österreich.

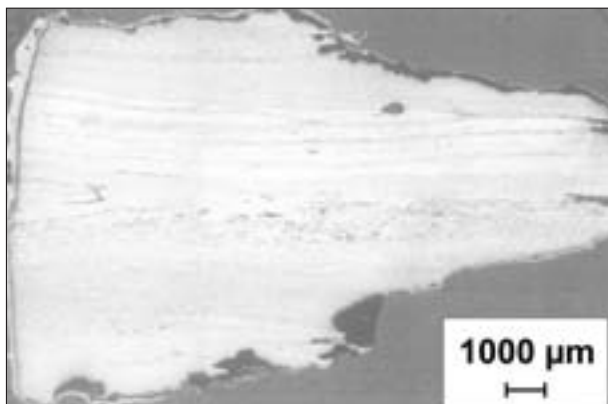


Abb. 4: Schliffbild des Lappenbeiles, Fund Nr. 91, Gründberg, Linz, Österreich; Nitral-Ätzung.

phorverteilung in Abb. 5 ist zu sehen, dass einzelne Ferritzeilen (grobkörniger Ferrit) Phosphorgehalte bis zu 0,6 Masse-% aufweisen.

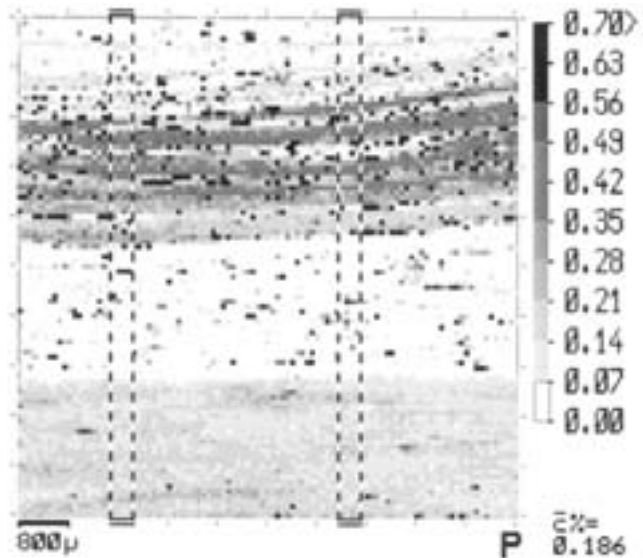


Abb. 5: Phosphorverteilung der einzelnen Stahlstabilagen im Lappenbeil, Fund Nr. 91.

Für Werkstücke mit besonderen Anforderungen an Härte und Zähigkeit, wie bei diesem Lappenbeil, wurden mehrere bewusst ausgewählte, legierte und unlegierte Flachstäbe durch Feuerschweißen verschmiedet, wodurch ein Mehrlagen-Verbundwerkstoff entstand. Damit wurden legierte, d. h. harte Werkstoffe in eine Matrix von weichen, unlegierten Werkstoffen eingebunden, so dass bei zunehmender Härte des Werkstückes auch eine für die Verwendung des Werkstückes zufriedenstellende Zähigkeit erreicht wurde.

Diese Mehrlagigkeit ist auf die in der Keltenzeit gebräuchliche Schmiedetechnik zurückzuführen (5) (6). Sie bestand aus dem Feuerschweißen einzelner flächig ausgehämmerter Stahlstücke, die eine mehrlagige Struktur in den Flachstäben ergaben. Der Vorgang des Stabschmiedens konnte mehrmals erfolgen bis danach aus den mehrmals geschmiedeten Stahlstäben das Werkstück selbst geschmiedet wurde. Die einzelnen Stahlstäbe stammen einerseits aus den Luppen des Rennfeuerprozesses, die geteilt wurden, andererseits wurde eine Wiederverwertung unbrauchbar gewordener Werkstücke betrieben.

Hakenamboss (Fund Nr. 90)

Die funktionelle Aufgabe eines Hakenambosses (Abb. 6) ist eine andere als die eines Beiles. Der Amboss sollte als Auflage (Widerlager) für Schmiedearbeiten dienen.

Man geht daher davon aus, dass der Amboss von den Kelten aus einem harten Werkstoff hergestellt wurde. Abb. 7 und 8 zeigen den metallographischen Befund der aus der Aufschlagfläche entnommenen Keilprobe. Von der Oberfläche (Perlit mit Korngrenzenferrit) ausgehend nimmt der Perlitanteil in Richtung Werkstück-



Abb. 6: Hakenamboss, Fund Nr. 90, Gründberg, Linz, Österreich.

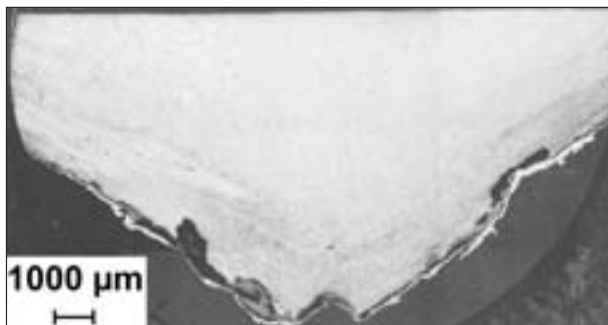


Abb. 7: Hakenamboss, Fund Nr. 90, Gründberg, Linz, Österreich; Nital-Ätzung.

mitte ab und der Ferritanteil zu. Die Beurteilung der ursprünglichen Werkstückoberfläche ist wegen der eingetretenen Korrosion nicht mehr möglich.

Diese Materialeigenschaft des Hakenambosses wurde von den keltischen Schmieden mit einem bewussten Einsatzhärten durch Aufkohlung (Zementation) erzielt. Die Kohlenstoffanreicherung erfolgte im γ -Gebiet des Werkstückes in Kohlenstoff abgebenden Mitteln (Holzkohle).

Am metallographischen Befund des Hakenambosses kann man belegen, dass der keltische Schmied mit unterschiedlichen Stahlsorten zu arbeiten verstand. Denn Stahlsorten mit 0,6 Masse-% Phosphor, wie sie für das Lappenbeil verwendet wurden, konnten für den Hakenamboss nicht verwendet werden, da bei diesem Gehalt an Phosphor keine α - γ -Umwandlung während der Wärmebehandlung eintritt und somit keine Aufkohlung für eine Perlitbildung erzielt werden kann (7).

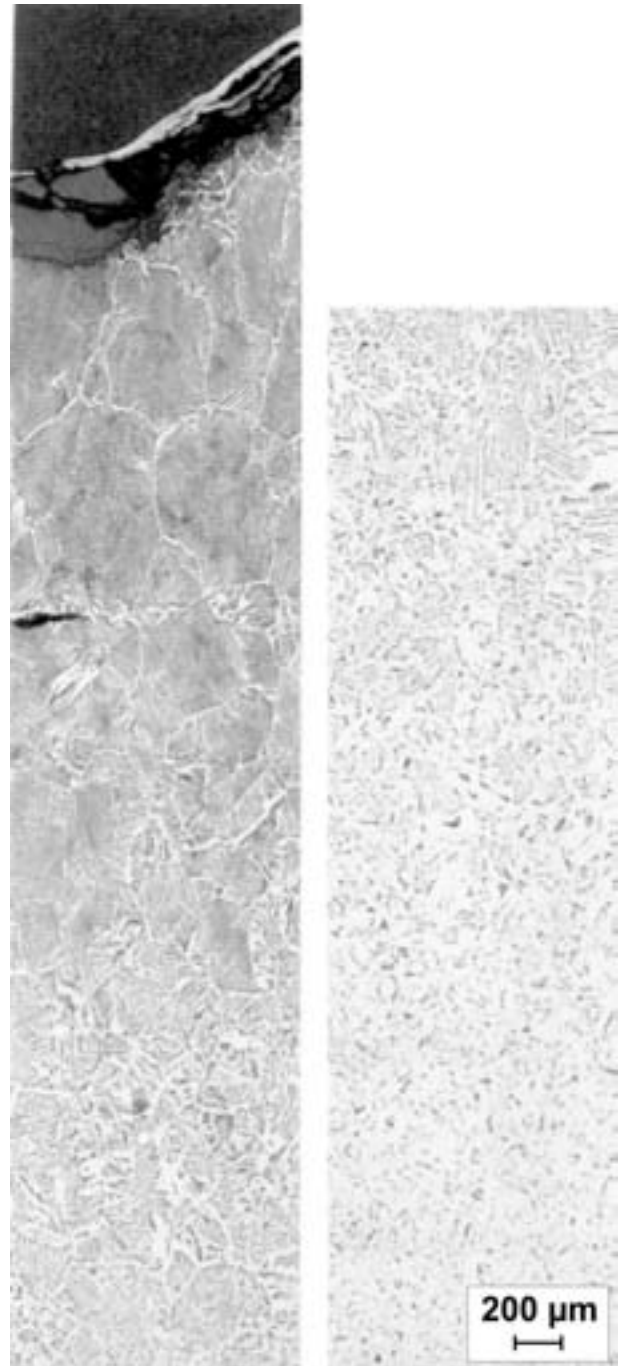


Abb. 8: Schliffbild des Hakenambosses, Fund Nr. 90; Nital-Ätzung.

Erkenntnisse aus dieser Arbeit

Die vielen von den keltischen Schmieden erzeugten Werkstücke, sei es für militärischen Einsatz oder für den Gebrauch im Haushalt und in der Landwirtschaft – dies für den jeweiligen Verwendungszweck in geeigneter Qualität – lassen den Schluss zu, dass die Kelten an vielen Orten Produktionsstätten für die Erzeugung von Stahlluppen und die beschriebene Schmiedetechnik, die überregional bekannt war, besaßen.

Die Rohstahlproduktion war von den örtlichen vorhandenen Eisenerzlagerstätten abhängig. Da die Schmiede unterschiedliche Stahlsorten gezielt verwendeten, hat es

Zentren der Rohstahlproduktion gegeben, in denen Erze bzw. Erzmischungen verhüttet wurden.

Qualitativ hochwertige Stahlsorten sind zweifelsohne durch den Handel in den Umlauf gekommen. Hier sei auf die phosphorlegierten Stahlsorten verwiesen, die in den Rennöfen aus phosphorreichen Eisenerzen erzeugt wurden. In diesem Zusammenhang sind die inneralpinen phosphorarmen Lagerstätten anzuführen, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung klar von den Eisenerzlagerstätten im Donauraum bzw. nördlich der Donau unterscheiden.

Dem keltischen Schmied standen um 100 vor Christus für seine Produktion der Werkstücke unterschiedliche Stahlsorten – unlegiert, kohlenstofflegiert, phosphorlegiert – zur Verfügung. Die angewandte Schmiedetechnik bestand aus dem Feuerschweißen einzelner flächig ausgehämmerter Stahlstücke, die einen mehrlagigen Flachstab ergaben. Für Werkstücke mit besonderer Anforderung an Härte und Zähigkeit wurden mehrere bewusst ausgewählte Flachstäbe von unterschiedlicher Legierungszusammensetzung durch Feuerschweißen wiederum verschmiedet, wodurch ein mehrfasriger Verbundwerkstoff erzeugt wurde. Damit wurden legierte, harte Werkstoffe in eine Matrix von weichen, unlegierten Werkstoffen eingebunden, so dass bei zunehmender Härte des Werkstückes zugleich eine zufriedenstellende Zähigkeit erzielt wurde.

Werkstücke mit besonderen Anforderungen an die Härte stellten die keltischen Schmiede durch Zementieren her. Dabei wurden die jeweiligen Werkstücke an der zu beanspruchenden Stelle in Kohlenstoff abgebende Mittel bei Temperaturen um 1000°C eingesetzt. Dadurch erhält man einen Verbundwerkstoff mit hartem Rand und zähem Kern.

Produkte aus Stahl sind von den Kelten als Gebrauchsgegenstände täglich eingesetzt worden. Daher ist anzunehmen, dass die keltischen Schmiede in jeder größeren Siedlung die einzelnen Werkstücke in der beschriebenen Qualität erzeugen konnten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Projektes des Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung durchgeführt. An dem Projekt sind das Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Wien, das Stadtmuseum Nordico Linz, die Prähistorische Kommission der ÖAW, das Department Metallurgie der Montanuniversität Leoben und die **voestalpine** – Division Stahl beteiligt.

Anmerkungen

- (1) URBAN, Otto Helmut; RUPRECHTSBERGER, Erwin Maria: Der Gründberg. – In: Linzer Archäologische Forschungen 27 (1998), S. 59-63.
- (2) Nach der Europäischen Norm EN 10020:2000 werden als Stahl die Werkstoffe bezeichnet, deren Massenanteil an dem Element Eisen größer ist als der jedes anderen Elementes, und die im allgemeinen weniger als 2 Masse-% Kohlenstoff ausweisen sowie andere Elemente enthalten. Der Wert von 2 Masse-% Kohlenstoff wird als Grenzwert für die Unterscheidung zwischen Stahl und Gusseisen betrachtet.
- (3) PRESSLINGER, Hubert: Keltischer Stahl aus Linz – Metallkundliche Voruntersuchungen der Depotfunde vom Gründberg/Stadtgemeinde Linz. – In: Archaeologia Austriaca 82/83 (1998/99), S. 511-515.
- (4) PRESSLINGER, Hubert; MAYER, Michael: Celtic steel – an evaluation of depot finds. – In: steel research 72 (2001), S. 283-290.
- (5) MUSTER, Walter: Metallkundliche Untersuchungen eines frühen mitteleuropäischen Eisenschwerts. – In: Stahl u. Eisen 102 (1982), Heft 14, S. 102.
- (6) PLEINER, Radomir: Metallographische Untersuchungen von vor- und frühgeschichtlichen eisernen Gegenständen aus der Tschechoslowakei. – In: Stahl u. Eisen 79 (1959), S. 294-298.
- (7) SCHÜRMAN, Eberhard: Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer. – In: Stahl u. Eisen 78 (1958), S. 1297-1308.

