

Zerstörungsfreie Materialuntersuchungen an einem Pferdemaulkorb aus dem Jahr 1597 aus dem Angermuseum Erfurt

Lothar SPIESS^{*}; Ulrich WEIDAUER^{**}; Anke KAIS^{***}; Gerd TEICHERT^{***}

^{*} TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5;
lothar.spiess@tu-ilmenau.de

^{**} Zentrale Restaurierungswerkstätten Erfurt

^{***} MFPA Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialcharakterisierung an TU Ilmenau

Kurzfassung. Das Umformverfahren (Walzen, Hämmern usw.) zur Fertigung eines, mittelalterlichen Pferdemaulkorbs (kunsthistorische sehr wertvolle Arbeit) sollte im Rahmen von Restaurierungsarbeiten herausgefunden werden [1]. Dazu wurde mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Zusammensetzung des Messings zerstörungsfrei ermittelt. An Musterproben mit vergleichbarer Zusammensetzung wurden gewalzte und gehämmerte Messingbleche einer röntgenografischen Texturanalyse und einer metallographischen Gefügeanalyse unterzogen. Die Polfiguren und die Gefügebilder unterscheiden sich deutlich zwischen gehämmerten und gewalzten Material, ebenso die Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie. Der komplette Pferdemaulkorb wurde dann im Röntgendiffraktometer an verschiedenen Stellen untersucht und eine Textur vergleichbar mit den gehämmerten Proben gefunden.

Die Vorteile der Verwendung von modernen Röntgenoptiken, wie Parallelstrahl-optik [2], wurden dabei ebenso eindrucksvoll wie die Möglichkeit der zerstörungsfreien Materialcharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie aufgezeigt.

Geschichtliche Einordnung

Der Pferdemaulkorb ist im Bestand des Angermuseums Erfurt seit über 100 Jahren aufgeführt. Dorthin gelangte er aus der Kuriositätensammlung eines Erfurter Waisenhauses. Er besteht aus mit Zinn überzogenem Schmiedeeisen und Messing. Das Grundgerüst ist ähnlich einem Korb aufgebaut. Alle Stahlteile sind im Feuer erwärmt und geschmiedet, für das Messingblech nahm der Hersteller vermutlich ein handelsübliches Halbzeug. Die liegende Acht symbolisiert die Unendlichkeit allgemein, hier vielleicht im Sinne von dauerhaftem Weiterbestand der Besitzerfamilie, welches die Eichel nochmals im Zentrum betont. Die blechartigen Teile am Maulkorb sind durchbrochen gestaltet. An den Schnauzenkreisen sind eine Vierpassblüte, ähnlich dem Rosettenmaßwerk eines gotischen Kirchenfensters, umgeben von vier liegenden Achten eingearbeitet. Die seitlichen Messingbleche zeigen jeweils einen schreitenden Löwen unter einem Doppelkopfadler, Bild 1. Der Adler kehrt nochmals im Zentrum des hinteren Messingbandes wieder, er wird zu seinen Seiten jeweils von einem schreitenden Löwen und einem Hirsch flankiert. Diese heraldischen Motive sitzen in runden Medaillons und könnten auf das gräfliche thüringische Adelsgeschlecht von Schwarzburg verweisen. Der Doppeladler ist seit dem 14. Jahrhundert Zeichen der herrschenden deutschen Kaiser und vermutlich als Symbol eines Gunstbeweises zu werten.



Alle Durchbrüche wurden mit meißelartigen Werkzeugen ausgehauen, wie die abgerissenen Kanten auf der Rückseite beweisen. Nur an wenigen Stellen sind mit Feilen die Kanten egalisiert worden. Die unter dem Doppeladler sitzende Jahreszahl „1597“ zeigt deutlich die Vorritzungen mit einer spitzen Nadel, entlang deren der Hersteller den Meißel führte. Zwischen den ausgeschroteten Motiven sind die Bleche mit Punzabschlägen verziert, Bild 1. Die seitlichen Bleche sind in den Maßen und gestalteten Durchbrüchen wesentlich ausgewogener gestaltet als das archaisch wirkende hintere Messingband.



Bild 1: Symbolische Bildelemente am Pferdemaulkorb

Der Mensch setzte Pferde als Reit-, Schlepp-, Zug-, Last- und Göpelpferd seit Jahrhunderten ein. Gezielte Züchtungen entwickelten aus den kleinen Steppenpferden nicht nur Tiere verschiedener Körpergröße sondern verstärkten auch deren Charaktereigenschaften für bestimmte Einsätze. Die gepanzerten Ritterheere des Spätmittelalters hatten zwar in den Schlachten seit dem 14. Jh. immer mehr an kriegsentscheidender Bedeutung verloren, trotzdem hielt sich, von Kaiser Maximilian II. wieder belebt, das Ideal des Rittertums bis ins ausgehende 16. Jahrhundert. Die Taktik der Panzerreiterangriffe bestand im frontalen, alles niederwuchtenden Rammstoß in die generischen Reihen. Die Pferde hatten dabei ungeachtet von Waffengeklirr, Todesschreien sowie explodierenden Pulverladungen voran zu traben und dem Willen ihrer Reiter bedingungslos zu folgen. Um dies zu erreichen, wurden die ihrer Natur nach eigentlichen Fluchttiere mit stacheligen Gebissen, überlangen Hebeltrissen und spitzen Sporen durch Schmerzen gefügig gemacht. Solcher Art gezwungen und durch die Schlacht schon traumatisiert, reagierten diese Tiere auch in Friedenszeiten äußerst aggressiv. Um sich beißende Tiere waren gefährlich. Ihre Umgebung, Menschen wie andere Pferde, konnten nur durch Maulkörbe vor deren Bissen geschützt werden. Das Benutzen des Bisschutzes, z.B. während der Schlacht, kann vermutlich ausgeschlossen werden. Für alle gesellschaftlichen Anlässe jedoch, bei denen die Tiere auch geführt werden konnten, wie Jagd, Hof- und Reichstagen, Paraden oder Adventumzügen waren sie jedoch nicht nur nötig, sondern auch sichtbares Attribut eines vermögenden, einflussreichen Grundherrn. Weiterhin ist der Einsatz von Maulkörben beispielsweise bei winterlicher Stallhaltung und regulierten Futterrhythmen oder bei Krankheit (Hufkrankheit) noch heute notwendig.

War das verwendete Halbzeug gewalzt oder gehämmert, das ist die zentrale Frage dieser Untersuchungen. In Zeichnungen aus dem Jahr 1495 von da Vinci (1452 – 1519) und von Dürer (1471 -1528) werden schon Handwalzwerke beschrieben. Ebenso wird die Nutzung von Wasserkraft für Walzwerke vermehrt seit 1600 erwähnt. Als Unterscheidungsmerkmal zwischen Walzen und Hämmern ist die Textur anzusehen [3]. Gewalzte Halbzeuge weisen eine Textur, eine Vorzugsrichtung der Orientierung Körner auf. Beim Hämmern werden nicht so große Kräfte/Energien übertragen wie beim Walzen und die Ausprägung einer Textur wird nicht so stark sein.

Bei einem solchen kulturhistorischen wertvollen Stück müssen alle Untersuchungen zerstörungsfrei vorgenommen werden. Eine Probenentnahme ist ausgeschlossen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Röntgenbeugung (XRD) sind Prüfmethode, die diese absolut notwendigen zerstörungsfreien Materialcharakterisierungen zulassen.

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Mit einem Röntgenfluoreszenzgerät Fischerscope mit Si-Detektor der Fa. Helmut Fischer GmbH Sindelfingen wurde mit Wolframbremsstrahlung, 50 kV Anregungsspannung und mit einem Nickelfilter ein Röntgenfluoreszenzspektrum an mehreren Stellen an einer Analysefläche von 1 mm Durchmesser aufgenommen, Bild 2. Mit dieser Methode können alle chemischen Elemente größer Ordnungszahl 12 nachgewiesen werden. Oxide, Nitride und organische Kohlenstoffmaterialien lassen sich so nicht direkt nachweisen. Mittels der standardfreien

Fundamentalparameteranalyse wird die Zusammensetzung von allen detektierten Elemente in Gewichtsprozent ausgegeben. Für zwei Stellen am Pferdemaulkorb sind in Bild 2 die Ergebnisse und die Analysenflächen, sowie ein Fluoreszenzspektrum aufgeführt. Die lila Kurve gibt die Differenzkurve zwischen Messung und Spektrensimulation an. Die geringen Differenzen zeigen, dass die Simulation sehr gut der Messkurve angepasst werden konnte, damit alle im Spektrum aufgeführten Elemente in der Probe vorhanden sind und die errechnete Zusammensetzung als gesichert angenommen werden kann.

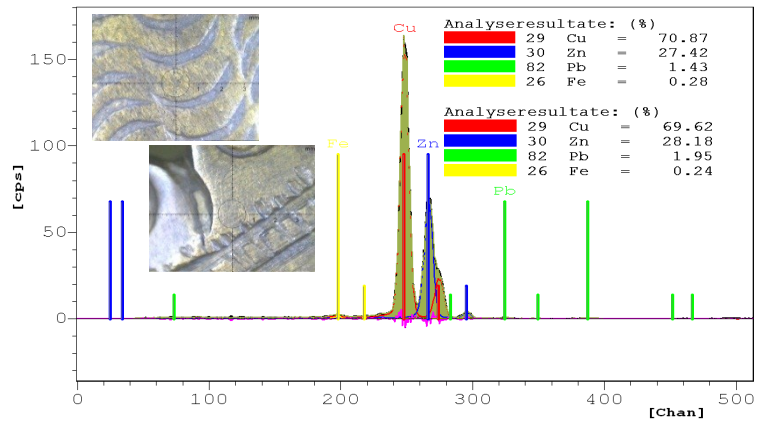


Bild 2: Röntgenfluoreszenzspektrum und Analysenflächen und ermittelte Elementzusammensetzung [wt%] am Pferdemaulkorb

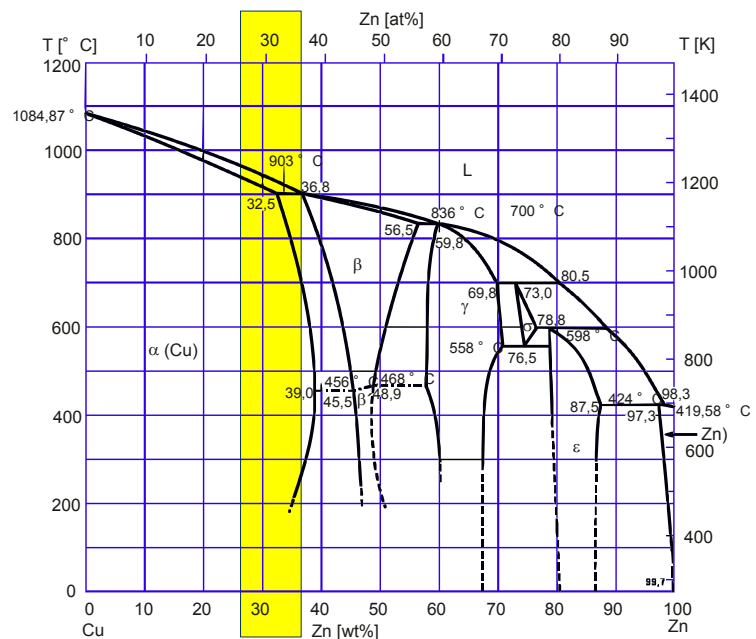


Bild 3: Phasendiagramm Messung

Die so ermittelte Zusammensetzung entspricht einem α-Messing und in dieser Konzentration dem Gelb(Gold)tombak (Messing mit bis zu 72 wt% Cu). Dies ist eine typische Zusammensetzung für ein schon sehr lange verwendetes Material für Kunstgewerbe und teilweise Schmuck. Es ist relativ weich und gut verarbeitbar. In Bild 3 ist das Phasendiagramm für Messing aufgeführt [4] und der Bereich der Konzentration im Pferdemaulkorb als auch die Zusammensetzungen der zusätzlich verwendeten Vergleichsproben aufgeführt.

Mit der RFA-Methode konnte ebenso der Zinnüberzug der Schmiedeeisenteile eindeutig nachgewiesen werden.

Bestimmung der Herstellung über Röntgendiffraktometrie (XRD)

Eine weitere wichtige Frage war die, ob für die Seitenbleche am Pferdemaulkorb gewalzt oder gehämmertes Messing verwendet wurde. Üblich war sowohl das kalte Breiten (Hämmern) des erschmolzenen Rohmessings von Hand bzw. parallel in wasserkraftbetriebenen Hammerwerken oder auch spätestens seit dem Ende des 16. Jahrhunderts das Walzen. Die Beantwortung dieser Frage ist über den Nachweis von Texturen möglich [2, 3].

In einem polykristallinen Material sind alle Kristallite (Körner) gleichverteilt ausgerichtet. Das Walzen überträgt solch große Kräfte (Energien), dass die Körner sich der Kraft durch Ausrichtung in eine bevorzugte Lage widersetzen. Die Gleichverteilung der Ausrichtung wird aufgehoben und es gibt nach dem Walzen eine Vorzugsrichtung der Kornorientierung, oft in Richtung dicht besetzter Netzebenen.

Mit der Röntgenbeugung lassen sich die kristallinen Phasen eines Werkstoffs qualitativ ermitteln [2]. Ein in einem Röntgendiffraktometer, Bild 4 bzw. Bild 7, aufgenommenes Beugungsdiagramm lässt sich durch Anwendung der Braggschen Gleichung, siehe Bild 4, auswerten. Die verwendete monochromatische charakteristische Cu-K_{α1}-Strahlung $\lambda = 0,154059$ nm liefert mit den gemessenen Beugungswinkel θ_i eine gewisse Anzahl an Netzebenenabständen $d_{hkl i}$. Aus diesen Netzebenenabständen lässt sich mit Kenntnis der Kristallstruktur der Zellparameter (für kubische Werkstoffe a) bestimmen. Die Peaks bei den Beugungswinkeln haben entsprechend der Kristallstruktur im Material eine bestimmte Intensität, die über den Strukturfaktor und Flächenhäufigkeitsfaktor errechnet werden kann bzw. aus Datenbanken entnommen werden [2].

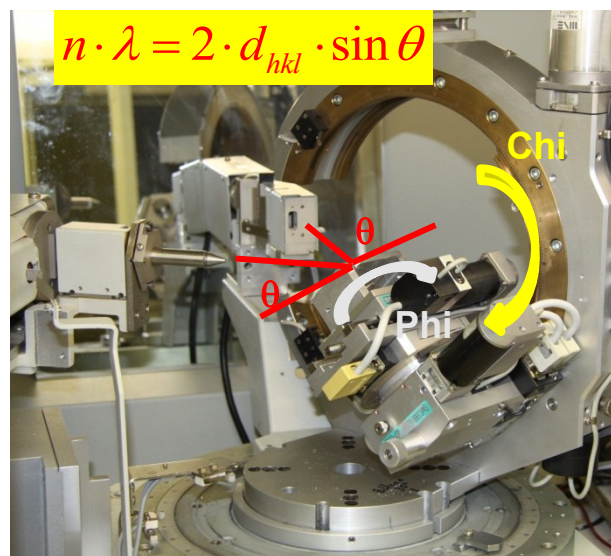


Bild 4: Anordnung zur Messung der Textur in einem D5000 Diffraktometer der Fa. Siemens mit einer offenen Eulerwiege der Fa. Huber

Zur Verifizierung der gesuchten Aussagen, gehämmert oder gewalzt, wurden zum Vergleich Proben aus handelsüblichem Kaltwalzblech wie nachfolgend beschrieben angefertigt, teilweise gegläht und in Wasser abgeschreckt. Mit dem Glühen wird das Giesen als Blech nachempfunden. Insgesamt wurden 9 Vergleichsproben angefertigt und untersucht. Dabei wurden 8 Proben aus älteren, vorhandenen, z.T. schon leicht korrodierten Messing-Blech angefertigt und eine Probe P9 aus neuem Material verwendet.

- P1, P4 gewalzt, 10 Jahre alt
- P2, P5 gewalzt und nachträglich gehämmert
- P3, P6 gewalzt, gehämmert und gegläht
- P7 gewalzt, gegläht und dann gehämmert
- P8 gewalzt und gegläht
- P9 neues Material, gewalzt, Oberfläche glänzend

Die Proben jeder Behandlungsart wurden an 4 Netzebenen einer vollständigen Texturanalyse unterzogen. Dazu wurden die Proben in ein Texturgoniometer D5000 mit offener Eulerwiege entsprechend Bild 4 eingebracht und beim jeweiligen Beugungswinkel der Netzebene die Intensitätsverteilung bei Phi-Drehung und Chi-Verkipfung gemessen. Die Darstellung der Intensitäten in einer Polfigur ist der Anzahl der Körner proportional, die bei einem Chi- und Phi-Winkel ausgerichtet sind. Entstehen in dieser Polfigur Muster, dann liegt eine Textur vor, bei einem Aussehen der Muster wie Bild 5, für die Netzebene (220) ist die Intensitätsverteilung typisch für eine Walztextur [2]. Wird die Probe nach dem Walzen gegläht, die gleiche Behandlung liegt vor, wenn die Probe aus der Schmelze als Halbzeug gegossen wird, dann ist keine Textur feststellbar, Bild 6. Diese Verteilung der Beugungsintensitäten wurde auch bei der Vergleichsprobe P7 weitgehend festgestellt, Bild 7.

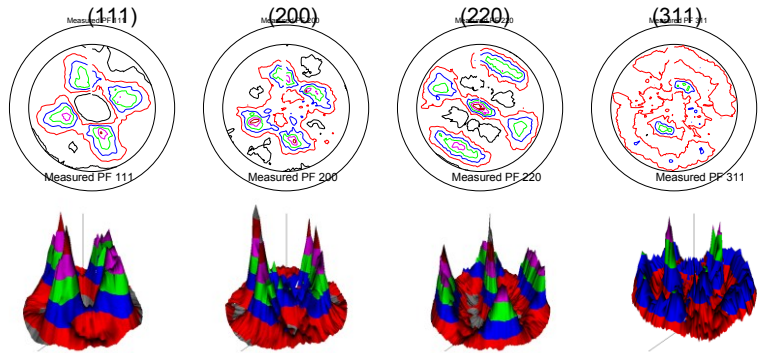


Bild 5: Gemessene Walztextur an Vergleichsprobe P1

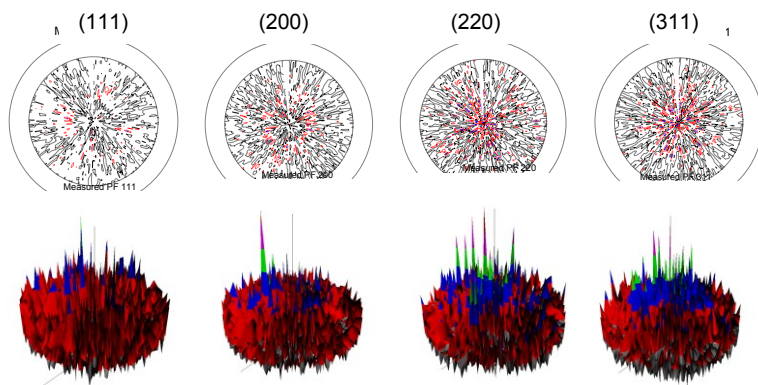


Bild 6: Keine Walztextur nach Glühen – P8

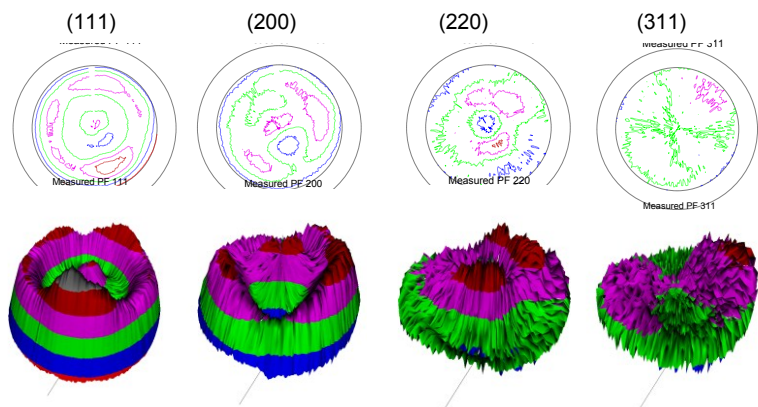


Bild 7: Durch Hämmern keine neue Textur erzeugt – Probe P7

Der Pferdemaulkorb passt aber nicht in das Texturgoniometer herein. Ebenso war ausgeschlossen, dass Einzelbleche durch Lösen von Nietern gemessen werden können. Der Pferdemaulkorb konnte nur insgesamt gemessen werden. Deshalb wurden alle Vergleichsproben in einem zweitem Röntgendiffraktometer, einem D5000 Diffraktometer, ausgerüstet mit einem Multilayerspiegel gemessen. Dieses Goniometer ist durch den Multilayerspiegel und den langen Sollerkollimator im Detektorkreis ein Diffraktometer mit vollständiger Parallelstrahlanordnung. Abweichungen von bis zu 2 mm der Probenhöhe vom Fokussierkreis bewirken kaum eine Verschiebung der Peakwinkelage als auch der Peakintensitäten [2]. Mit der Messuhr, wie in Bild 8 gezeigt, konnte so der Pferdemaulkorb in Messposition ausgerichtet werden und es konnten an verschiedenen Stellen am Pferdemaulkorb Bragg-Brentano-Messungen durchgeführt werden.

Bild 9 zeigt das Diffraktogramm der Vergleichsproben P1 und P8. Deutlich werden die Unterschiede in den Peakintensitäten. Die bei Probe P8 messbaren Peakintensitäten stimmen mit denen aus der Datenbank, rote Striche in Bild 9, für α -Messung sehr gut überein und bestätigen damit die schon nach Bild 6 gefundene Aussage, keine Textur in geglähten Proben. Die viel größere Peakintensität bei der (220)-Netzebene als laut Datenbank für Probe P1 bestätigt dagegen die Aussage nach Bild 5, dass bei Probe P1 eine Walztextur vorliegt.

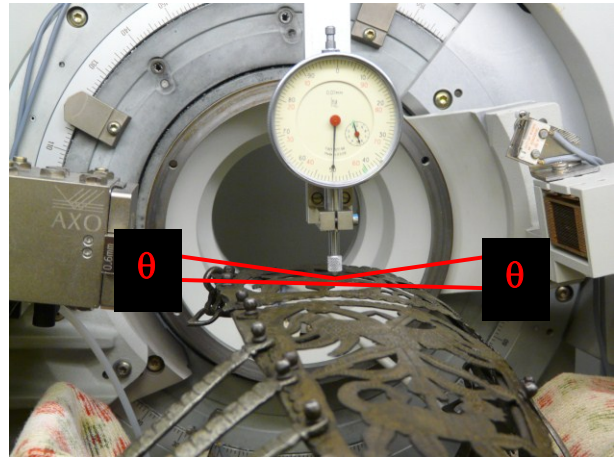


Bild 8: Bragg-Brentano-Messung am Pferdemaulkorb

Mit dieser Anordnung wurden an allen drei Messingblechen des Pferdemaulkorbs mehrere Beugungsaufnahmen angefertigt, Bild 10. Es ist kein Unterschied in den Peakintensitäten zu den untexturierten Vergleichsproben festzustellen. Damit konnte rein formal gezeigt werden, dass die größte Übereinstimmung der Beugungsdiagramme zum untexturierten Material, vorliegt und damit gehämmertes Material beim Pferdemaulkorb verwendet wurde. Man kann den Texturgrad einer Probe auch mit der Gleichung 1 ausrechnen und nachfolgendes ableiten:

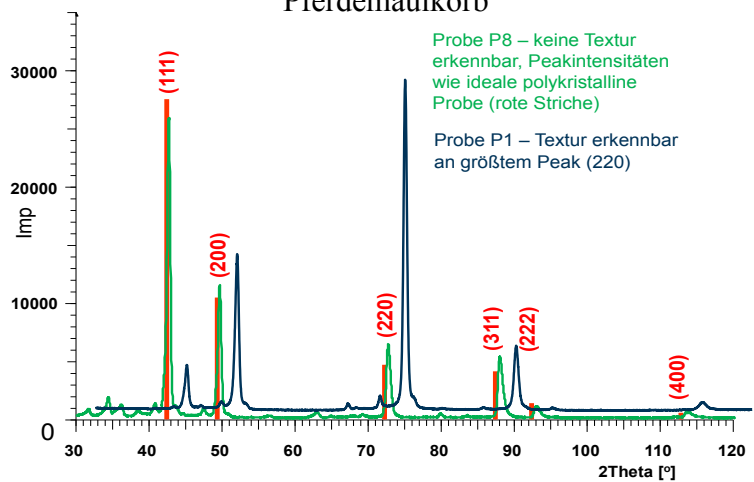


Bild 9: Texturidentifikation durch Bragg-Brentano Messung

$$TC_{i(hkl)} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{theo}}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i(hkl)}}{I_{i(hkl)}^{theo}}} \quad (1)$$

- jede Netzebene erhält einen Zahlenwert:
- wenn jeder Wert ≈ 1 \rightarrow ideal polykristallin
- wenn Einzelwert $\gg 1$ \rightarrow in diese Ebene / Richtung ist Probe texturiert
- wenn Einzelwert ≈ 0 \rightarrow in diese Ebene/ Richtung keine Kristallite ausgerichtet, Probe ist texturiert

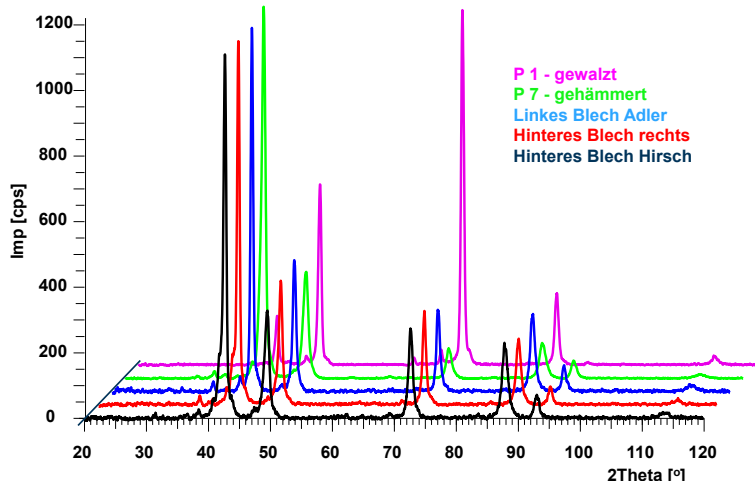


Bild 10: Diffraktogramme vom Pferdemaulkorb und von texturierter und untexturierter Vergleichsprobe

Bei Probe P1 ist für die Netzebene (220) $TC_{(220)} = 3,52$ und für $TC_{(111)} = 0,09$ und $TC_{(222)} = 0,08$. Bei Probe P8 sind die Werte für alle TC im Bereich 0,92 – 1,14.

Für alle Messungen am Pferdemaulkorb sind die errechneten TC-Werte im Bereich 0,67 – 1,37, so dass damit auch rechnerisch nachgewiesen werden kann, dass keine ausgeprägte Textur bei den Blechen vorliegt.

Die Peakbreite einer Röntgenbeugungsintensität enthält die Größen Kristallitgröße – kohärent streuende Bereiche, die Ausdehnung der Körner in die Tiefe und die Versetzungsdichte [2]. Vergleicht man die Peakbreiten der Vergleichsproben und die Peakbreiten der Diagramme des Pferdemaulkorbes, so sind eindeutig die gehämmerten Vergleichsproben breiter als die gewalzten oder im Endzustand geglühten Proben, Bild 11. Die Peakbreiten am Pferdemaulkorb sind denen der gehämmerten Proben näher, wie Bild 12 zeigt.

Der metallographische Schliff von Vergleichsprobe P1 zeigt das typische α -Messing Gefüge – Kupfergefüge mit scharfkantigen Körnern und Zwillingen, teilweise ausgerichtet, was der Walztextur entspricht. Die Vergleichsprobe P7 zeigt eine gehäufte Anzahl an Versetzungslinien innerhalb des Kornes. Diese lokalen Störungen im Korn sind Gitterverzerrungen, die die breiteren Interferenzpeaks im Beugungsdiagramm hervorrufen. Diese gehäufte Versetzungszahl tritt nur bei den gehämmerten Proben auf. Damit konnte mit der Peakbreitenanalyse ein zweiter Beweis zerstörungsfrei erbracht werden, dass der Pferdemaulkorb trotz Fertigungszeit im Jahr 1597 noch aus gehämmerten Blech hergestellt wurde. Wird das gesamte Diffraktogramm simuliert (Programm Topas, Bruker AXS) und eine Kristallitgröße von 2 μm angenommen, werden auch hierbei viel höhere Verzerrungen in den gehämmerten Proben nachgewiesen.

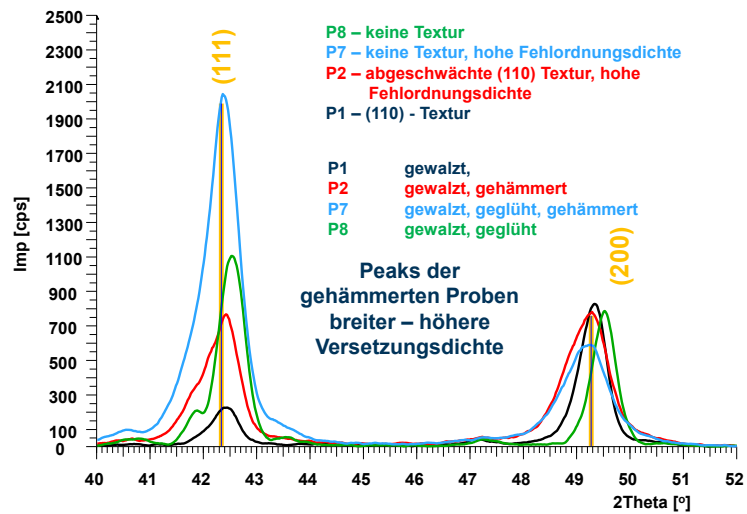


Bild 11: Peakformen verschiedener Vergleichsproben

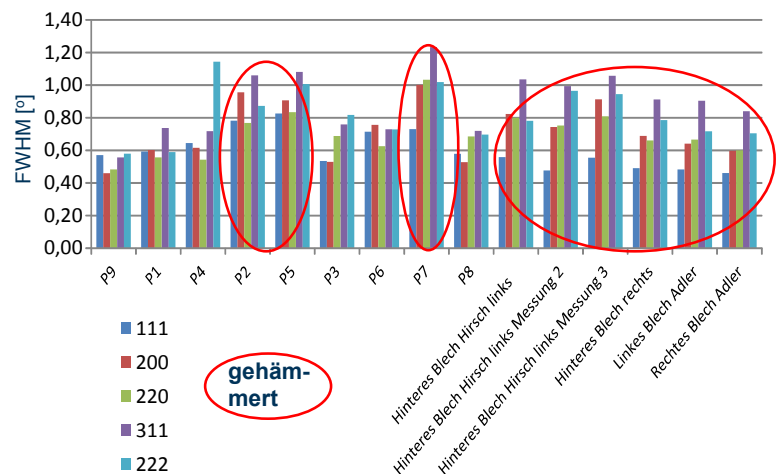


Bild 12: Peakbreitenanalyse Vergleichsproben und Pferdemaulkorb

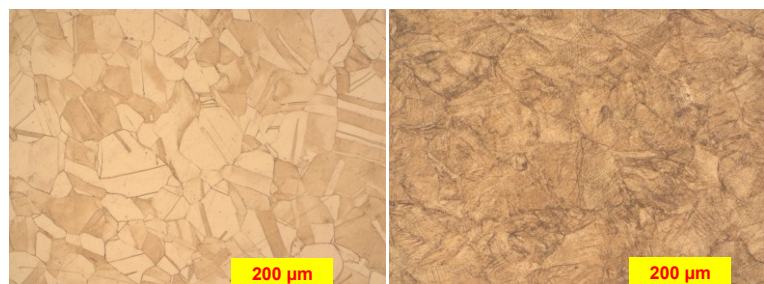


Bild 13: Gefüge der Vergleichsproben P1-gewalzt und P7-gehämmert

Zusammenfassung

Der Pferdemaulkorb ist ein seltenes Objekt der Kulturgeschichte. Auf eine vollständige Abnahme der historischen organischen Korrosionsbeschichtung wird verzichtet. Restaurierungsziel ist die Erhaltung der Messingpatina und der aktuellen Oberfläche der verzinneten Eisenteile. Alle Fehlstellen und Deformationen werden als Zeugnisse der Objektgeschichte belassen. Auf Ergänzungen, wie beispielsweise das verlorene Nüsternornament oder die nicht mehr existenten Lederriemchen zur Befestigung wird verzichtet. Abschließend wurde ein Überzug aus mikrokristallinem Wachs Cosmoloid H 80 vorgenommen. Es zog sich gut in die vorhandenen Spalten zwischen den vernieteten Metallteilen hinein, da es vor dem Auftrag erwärmt wurde. Eine Trockenpolitur mit weicher Bürste und Wolltuch schloss die Bearbeitung ab.



Bild 14: Restaurierter Pferdemaulkorb als Ausstellungsexponat im Angermuseum Erfurt

Die Aufstellung des Maulkorbs erfolgte anschließend in der neu gestalteten Dauerausstellung des Angermuseums Erfurt. Das Museum bot vergleichsweise gute Klimabedingungen. Als Aufstellort im Bereich Kunsthandwerk wurde eine luftdicht abgeschlossene Vitrine vorgesehen, die von einer separaten Klimaanlage versorgt wird. Da es sich um ein System mehrerer Vitrinen mit vielen Exponaten aus unterschiedlichen Materialien handelt, konnten die für Metall günstigsten Klimabedingungen nur bedingt eingehalten werden. Der kleinste gemeinsame Nenner liegt hier bei 48 % relative Feuchte und 18 °C Temperatur. Als Beleuchtung werden Lichtleitkabel verwendet, welche das Licht von einer außerhalb der Klimabereichs liegenden Halogenlampe ins Innere leiten. Für die Präsentation des Maulkorbs wurde ein Ständer nötig, der passgenau aus Acrylglas angefertigt wurde. Um den Detailreichtum des Exponats allseitig betrachten zu können, ist der Ständer drehbar auf einem langsam laufenden Unterflurmotor verschraubt, Bild 14. Seiner Einzigartigkeit in Form und ursprünglicher Verwendung wird damit Genüge getan. Damit präsentiert sich der Maulkorb in ansprechender Weise neben anderen Objekten des Kunsthandwerks aus vornehmlich Eisenwerkstoffen.

Mit diesen Untersuchungen konnte die Leistungsfähigkeit der zerstörungsfreien Materialcharakterisierung mit Röntgenverfahren, dem seit langen etablierten Röntgenfluoreszenzverfahren und neu der Röntgendiffraktometrie, gezeigt werden. Mit anderen Verfahren wären diese gewonnenen Informationen nicht möglich. Die Diffraktometer sollten dabei mit Parallelstrahl und für noch effektivere Messungen mit 2-Detektoren ausgerüstet sein.

Referenzen

- [1] Weidauer, U.: Die Konservierung eines Pferdemaulkorbes aus dem 16. Jahrhundert; Diplomarbeit (FH), 2011; Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin
- [2] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, Ch.: Moderne Röntgenbeugung; Vieweg-Teubner, 2009, 2. Auflage
- [3] Schumann, H.; Oettel, H.: Metallographie; Wiley-VCH, 2004, 14. Auflage
- [4] Brandes, E. A.; Brook, G.B.: Smithells Light Metals Handbook, Butterworth Heinemann, 1998