

## **Untersuchung eines Schildbuckels mit Brandpatina mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop**

David Bitter, Restaurator (MA)

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Teichert

David Bitter MA

David.Bitter@tlda.thueringen.de

Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie

Humboldtstraße 11

99423 Weimar

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Teichert

steffen.teichert@eah-jena.de

Rektor Ernst-Abbe-Hochschule Jena

Carl-Zeiss-Promenade 2

07745 Jena

Weimar 15.04.2021

## **INHALT**

ZUSAMMENFASSUNG.....	2
ABSTRACT .....	2
BRANDPATINA AUF EISENWERKSTOFFEN .....	3
QUERSCHLIFFE.....	6
RÜCKSTREUELEKTRONENKONTRAST (BSE) .....	9
ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX) .....	13
ELEKTRONENRÜCKSTREUBEUGUNG (EBSD) .....	15
KORNGRÖSSENVERTEILUNG .....	20
FAZIT .....	21
LITERATUR .....	23

## ZUSAMMENFASSUNG

Während der Bearbeitung von Funden eines Urnengräberfeldes aus Augusteischer Zeit am Thüringischen Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie in Weimar, wurde in einer der geborgenen Keramikurnen ein Schildbuckel mit ungewöhnlich guter Erhaltung freigelegt. Bemerkenswerterweise waren Teile der Oberfläche des schmiedeeisernen Schildbuckels auch nach über 2000 jähriger Lagerung im Boden völlig frei von „Rost“ geblieben und hatten stattdessen eine blaugraue Oberflächenschicht ausgebildet, welche auch des Öfteren als Brandpatina angesprochen wird. Zur genaueren chemischen Bestimmung der Zusammensetzung dieser Schicht wurden in Zusammenarbeit mit der Ernst-Abbe-Hochschule Jena elektronenmikroskopische Analyseverfahren wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Elektronenrückstreubeugung (EBSD) eingesetzt. So konnte eine auf dem Metallkern liegende Passivierungsschicht aus den Eisenoxiden Wüstit, Magnetit und Hämatit nachgewiesen werden, welche das Metall während der Zeit der Bodenlagerung weitgehend geschützt hatte.

## ABSTRACT

During the processing of finds from an urn grave field from Augustan times at the Thuringian State Office for Heritage Management and Archaeology in Weimar, a shieldboss with unusually good preservation was uncovered in a ceramic urn. Remarkably, parts of the surface of the wrought iron shield boss remained completely free of "rust" even after more than 2000 years of storage in the ground and instead had a blue-gray surface layer, which is often referred to as burned patina. For more precise chemical determination of the composition of this layer, electron microscopic analysis methods such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron backscattering (EBSD) were used. This way, a passivation layer made of the iron oxides wüstite, magnetite and hematite on the metal core could be detected, which had largely protected the metal during the period of storage in the ground.

## BRANDPATINA AUF EISENWERKSTOFFEN

Der Begriff Brandpatina in manchen Fällen auch Feuer-, oder Glühpatina wird in der Beschreibung archäologischer Fundgegenstände aus Eisen des Öfteren für Objekte verwendet, welche einen ungewöhnlich guten Erhaltungszustand aufweisen. So ist beispielsweise bei VOGEL (1951, 479-484) der Hinweis auf eine im Zusammenhang mit Brandgrabbeigaben häufig vorkommende, dauerhafte, gut haftende, schwarze, braune oder rote Schicht, welche das darunter befindliche, unveränderte Eisen schützt genannt.

Eine genaue Bestimmung der vorliegenden Substanzen, welche diese meist nur optisch beschriebene Erscheinung hervorrufen findet sich allerdings nur selten. Es stellt sich daher die Frage, welche chemischen Verbindungen des Eisens diese Schutzwirkung erzielen können.

Eine Gelegenheit das Phänomen genauer zu untersuchen und Hinweise auf die chemische Zusammensetzung besagter Oberflächen zu erlangen, ergab sich durch das Auffinden einiger Urnengräber der Augusteischen

Übergangsperiode nahe der Ortschaft Ballstädt (Thüringen).

Zum Inventar eines dieser Gräber zählte u.a. ein schmiedeeiserner

Stangenschildbuckel (Inv.Nr. 14/145-83)<sup>1 2</sup> (**Abb.1**), dessen

Oberfläche an einigen Stellen jenen ungewöhnlich guten Erhaltungszustand in Form einer

dichten und deckenden, blaugrauen Oberfläche aufwies.



**Abb.1:** Gesamtansicht Schildbuckel mit Schildnägeln und Fragment der Krempe. Foto: David Bitter

<sup>1</sup> Die Nummer beschreibt die dem Schildbuckel zugewiesene Inventarnummer im TLDA.

<sup>2</sup> Bei dem in der Urne gefundenen Schildbuckel 14/145-83 handelt es sich um einen schmiedeeisernen Stangenschildbuckel. Nach Adler, W. 1993, 40. der Form Be1 zuzuordnen: „Stangenschildbuckel mit eher breiter Krempe, niedrigem Kragen und flach ansteigendem Dach. Die kurze bis mittellange Stange ist in deutlichem Knick vom Dach abgesetzt.“

Stellenweise waren auch rotbraune Sprinkler erkennbar (**Abb.2**).

Offenbar war das Metall in diesen Bereichen weitgehend unberührt von den im Erdreich ablaufenden Korrosionsprozessen geblieben.

Befindet sich ein Eisengegenstand im Erdreich wirken in der Regel vielfältige korrosive Faktoren auf das Metall ein. Die Korrosionsrate und somit die Geschwindigkeit der



**Abb.2:** Detail der blaugrauen Oberfläche auf dem Schildbuckel mit historischen Bearbeitungsspuren. Foto: David Bitter

Metallauflösung ist dabei maßgeblich sowohl vom Angebot der in der anodischen Oxidationsreaktion gebildeten Eisenionen, als auch durch den Zutrag von Anionen, insbesondere von Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) gesteuert. In der Folge dieses Prozesses entstehen i.d.R. mehr oder minder voluminöse Krusten aus größtenteils Eisenhydroxiden (Goethit,  $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) und Bestandteilen des Erdreiches. Diese Konglomerate überwuchern das Objekt manchmal bis zur Unkenntlichkeit.

Vorraussetzung für ein Voranschreiten der Korrosion ist jedoch stets, dass die freigewordenen Eisenionen an der Grenzfläche zwischen Objekt und Korrosionsmedium auf entsprechende Anionen treffen und sich mit diesen verbinden können.

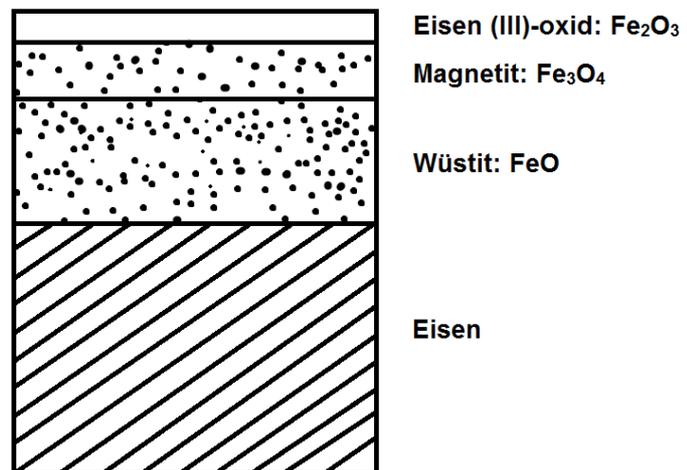
Einige Umstände können diesen Prozess unterbinden bzw. verlangsamen. Zum einen kommt die Korrosion zum Stillstand, wenn das metallische Material vollständig aufgelöst ist und somit der Nachschub an Eisenionen zum Erliegen kommt. Zum anderen besteht eine Möglichkeit des Korrosionsschutzes durch das Unterbinden der Diffusionsprozesse von Eisenionen und Anionen. Dies lässt sich neben modernen Beschichtungs- und Überzugstechnologien u.a. durch die Passivierung der Oberfläche mittels thermisch hervorgerufener Oxidschichten erreichen.

Im Falle des Schildbuckels könnten die hohen Temperaturen des Scheiterhaufenfeuers, auf welchem der Leichnam mitsamt der Beigaben verbrannt wurde, eine solche passivierende Oxidschicht durchaus hervorgerufen haben.

Bei KRAUSE (1985, 106-107) sowie in weiterer Literatur metallverarbeitender Techniken finden sich mehrere Beschreibungen von Passivierungsschichten, welche durch das Erwärmen eines schmiedeeisernen Werkstückes hervorgerufen werden.

So besteht etwa eine Möglichkeit des Korrosionsschutzes im Bläuen von Stahloberflächen durch absichtlich hervorgerufene Anlauffarben. Bei STAMBOLOV / BLECK (1990, 59) ist der Zusammenhang von Korrosionsschutz und dem Bläuen von Waffen, Harnischen usw. explizit beschrieben. Dort entstehen deckende Oxidschichten aus den Phasen Wüstit ( $\text{FeO}$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wenn das Werkstück längere Zeit bei  $600^\circ\text{C}$  unter atmosphärischen Bedingungen geglüht wird. Die entstehenden, schichtartig aufbauenden Oxide erzeugen daraufhin verschiedene bläulich schimmernde Interferenzfarben (**Abb. 3**).

Eine weitere dem Bläuen ähnliche Technik ist die Bildung von Schichten aus Eisenoxiden durch das Verfahren des Inoxidierens. Die entstehende Oxidschicht, welche gut mit der metallischen Unterlage verbunden ist und „an Zähigkeit und Haftintensität oft auch das beste Email übertrifft“ (KRAUSE 1985, 106), ist unempfindlich gegen feuchte Luft und Wasser und von matt glänzender, grau bis blaugrauer Farbe. Die Entstehung wird durch das



**Abb.3:** Schematischer Schichtaufbau einer thermisch hervorgerufenen Oxidschicht über einem Eisenwerkstoff.  
Zeichnung: David Bitter

abwechselnd oxydierende und reduzierende Glühen des Werkstoffs bei über  $650^\circ\text{C}$  und über eine Dauer von 3-4 Stunden beschrieben (KRAUSE 1985, 107-108).

Eine Bestätigung dieser Darstellungen bezogen auf archäologisches Fundmaterial findet sich bei KRANZMANN et al. (2016, 737-752). Dort wurden 2 stählerne Pfeilspitzen eines germanischen Brandopferplatzes nahe Oberammergau (BY) näher auf das Vorhandensein passivierender Oxidschichten untersucht.

Als Ergebnis ließ sich an einer der Spitzen, welche ähnlich wie der Schildbuckel eine ungewöhnlich gute Erhaltung aufwies, neben thermisch hervorgerufenem Kornwachstum, die

Phasen Wüstit sowie dünne Lagen von Magnetit und Hämatit als Bestandteile einer deckenden Oxidschicht nachweisen.

An einer herkömmlich korrodierten Pfeilspitze, welche als Referenzprobe diente, konnten hingegen keine ähnlichen Merkmale identifiziert werden (KRANZMANN et al. 2016, 751).

Der Schichtaufbau der Oxide entspricht somit genau dem, welcher bereits im Zusammenhang mit der Bläuung beschrieben wurde.

Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen, dass das Einwirken hoher Temperaturen auf Eisenwerkstoffe stets mit der Bildung von Oxidschichten einhergeht, welche mehr oder weniger fest mit dem Metall verbunden sind und je nach Dauer der Wärmeeinwirkung zur erheblichen Passivierung beitragen können.

Der Vorgang der Leichenverbrennung müsste sich somit ebenfalls in Form charakteristischer Oxidschichten auf dem Schildbuckel abgezeichnet haben.

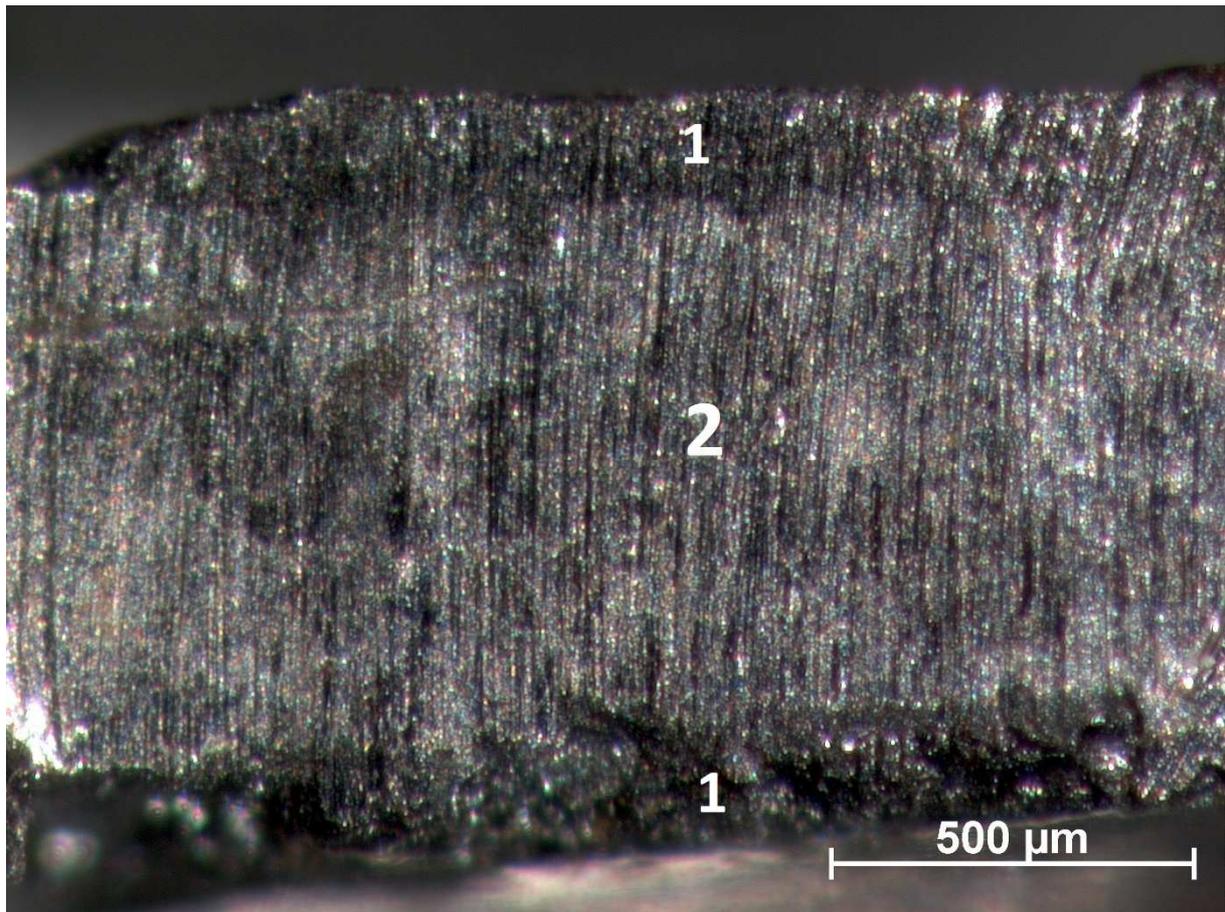
Das Eisenoxid Wüstit spielt hierbei eine besondere Rolle, da es anders als Magnetit und Hämatit, mit welchen es wie oben aufgeführt meist vergesellschaftet ist, ausschließlich durch das Einwirken hoher Temperaturen von mehr als 570°C entsteht und oberhalb 700°C das primär gebildete Oxid ist (KRANZMANN et al. 2016, 746-747). Bei der natürlichen Korrosion von Eisenwerkstoffen im Erdreich entsteht es hingegen nicht.

Wüstit fungiert somit als eine Art Marker, welcher das sekundäre Erwärmen des Objektes indiziert.

## QUERSCHLIFFE

Um die mutmaßliche Oxidschicht auf dem Schildbuckel näher auf ihre chemische und morphologische Zusammensetzung zu untersuchen, wurden zunächst zwei Querschliffe präpariert. Die Entnahme erfolgte jeweils an einer Stelle im Bereich der blaugrauen, unkorrodierten Oberfläche (Probe A) und an einer von Konglomeraten überwucherten Stelle des Schildbuckels (Probe B).

Im Querschliff von Probe A (**Abb. 4**) ist deutlich eine dunkel verfärbte, oberflächliche Schicht erkennbar (**1**). Diese ist über die gesamte Probe etwa gleichmäßig stark ausgebildet und zeigt sich auf beiden Seiten der Probe. Sie grenzt sich zudem scharf vom silbrig erscheinenden Metallkern (**2**) ab.

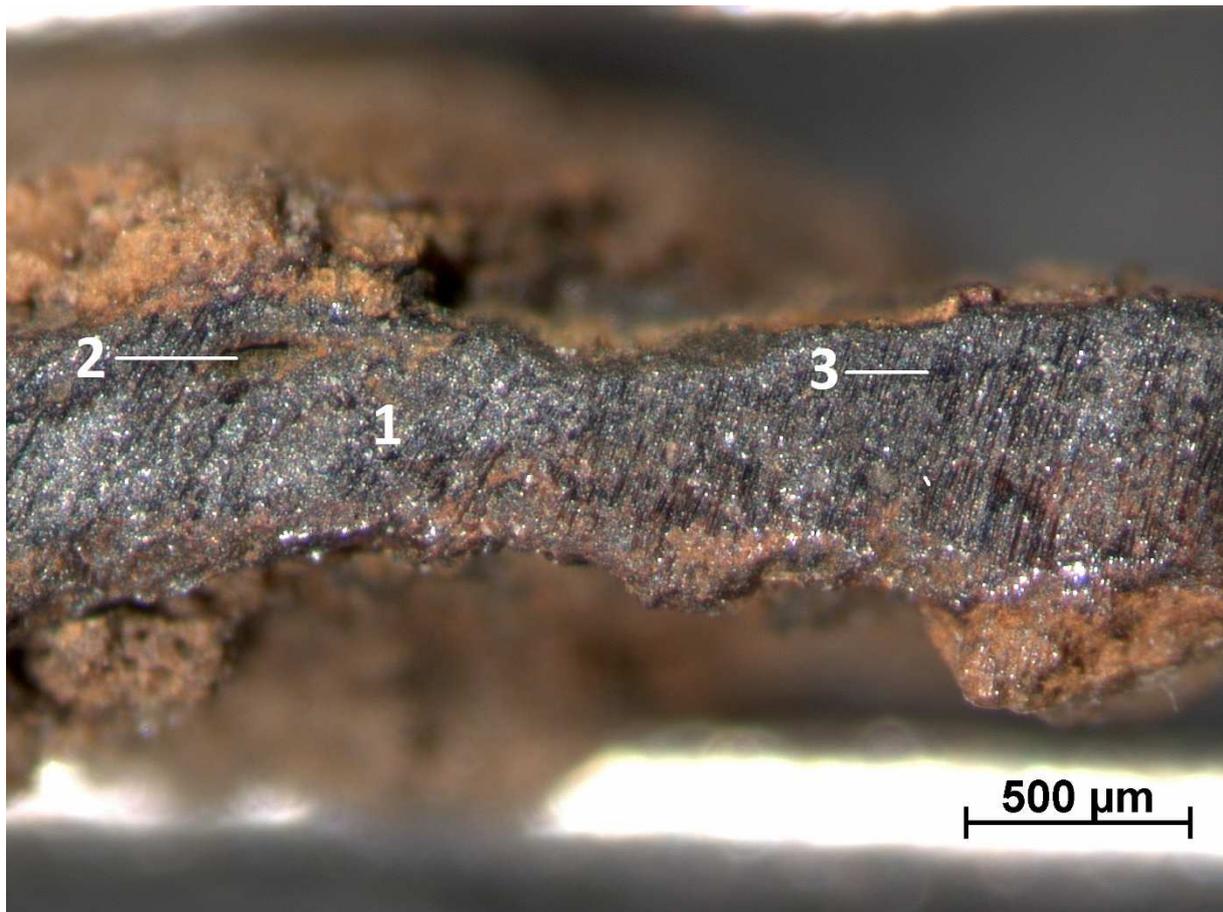


**Abb.4:** Querschliff Probe A. Foto: David Bitter

Die üblicherweise bei Bodenfunden vorkommenden rostfarbenen Korrosionsprodukte wie Goethit ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$ ) und Lepidokrokit ( $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$ ) sowie chloridhaltige Korrosionsprodukte finden sich weder auf der Oberfläche noch im Bereich des Metallkerns.

Im Gegensatz zu Probe A ist im Querschliff von Probe B (**Abb. 5**) ein weniger differenzierter Schichtenaufbau vorhanden. Der stark abgebaute Metallkern (**1**) bzw. die Reste davon sind fast durchgehend von Korrosionsprodukten durchsetzt und weisen oberflächlichen Materialverlust verschiedener Tiefe und stark ausgebildete Korrosionskrusten auf.

Stellenweise haben sich mit Korrosionsprodukten gefüllte Hohlräume im Gefüge gebildet (**2**). Teilweise sind punktuelle, dunkle Verfärbungen erkennbar (**3**). Diese kommen aber nicht mit derselben Deutlichkeit wie bei Probe A vor.



**Abb.5:** Querschliff Probe B. Foto: David Bitter

Die mikroskopischen Untersuchungen des Querschliffs von Probe A und die allgemeine Charakteristika der Oberflächen bekräftigten die Theorie einer passivierenden Oxidschicht, welche das Metall von seiner Umgebung abschirmte und Diffusionsprozesse von korrosionsfördernden Substanzen in das Gefüge verhinderte. Ein ganz ähnlicher Schichtaufbau war auch von KRANZMANN et al. (2016, 737-751) bei der mikroskopischen Betrachtung der Pfeilspitze mit Brandpatina festgestellt worden.

An Probe B war hingegen durch die einfache Betrachtung der Querschliffflächen zunächst kein Hinweis auf eine Passivierungsschicht erkennbar.

## RÜCKSTREUELEKTRONENKONTRAST (BSE)

Um die These der Brandpatina auf dem Schildbuckel weiter zu verfolgen, wurden die Querschliffe an der Ernst-Abbe-Hochschule Jena im Fachbereich SciTec elektronenmikroskopisch untersucht.<sup>3</sup>

Den Anfang der Untersuchung machte die Betrachtung von Rückstreuelektronenbildern der Proben.

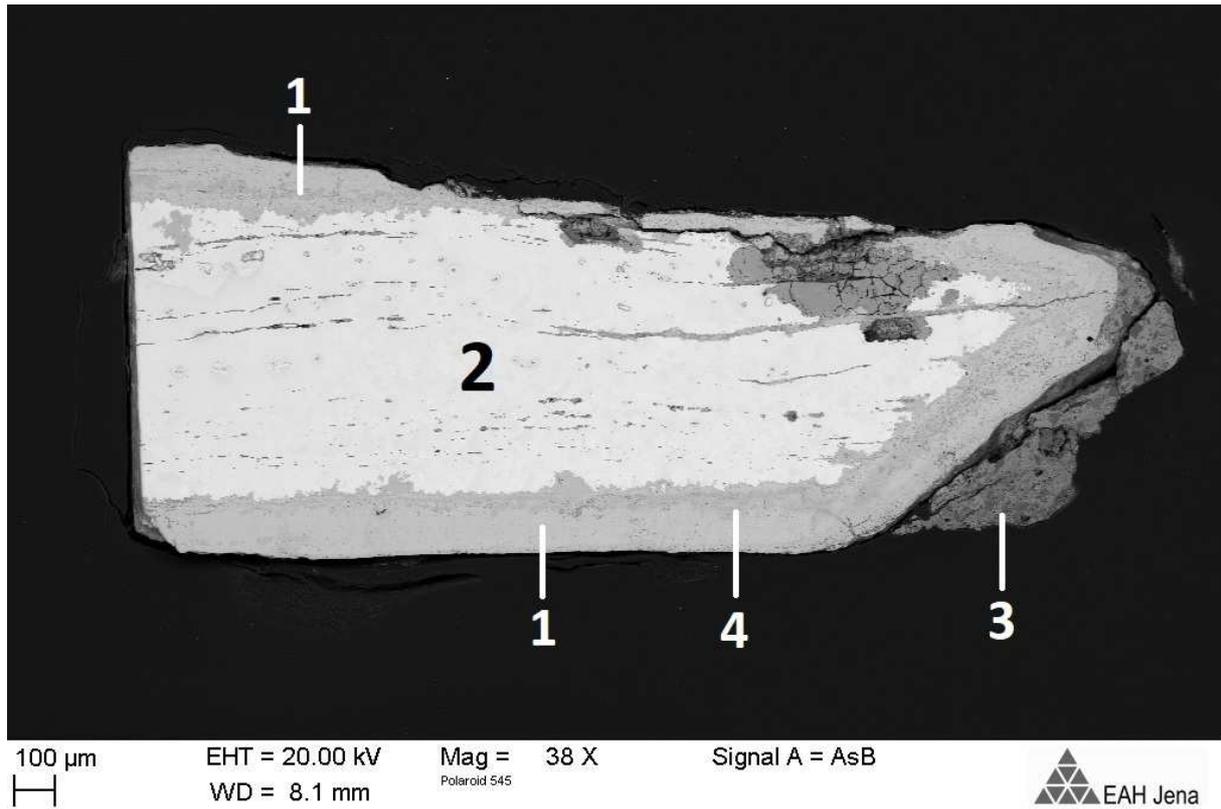
Rückstreuelektronen / engl. backscattered electrons (im Weiteren als BSE bezeichnet) sind im Gegensatz zu den oberflächlich emittierten und lediglich die Topografie einer Probe abbildenden Sekundärelektronen energiereicher und können somit den Elektronenstrahl innerhalb der Probe in größerem Maße verlassen (NEIDEL 2011, 32). Sie kommen daher aus größeren Tiefen und besitzen eine typische Energie, welche elementspezifisch ist. BSE liefern so qualitative Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Probe. Schwere Elemente besitzen eine höhere BSE-Ausbeute als leichte Elemente. Somit wächst im BSE-Bild die Helligkeit der Bildpunkte mit der mittleren lokalen Massenzahl. Da das entstehende Bild so Rückschlüsse auf die chemische Natur des Materials ermöglicht, wird es auch als Materialkontrastbild bezeichnet (NEIDEL 2011, 34). Im BSE-Bild von Probe A (**Abb. 6**) lässt sich erkennen, dass die Oberflächenschicht (**1**) sowie die nun sichtbaren horizontalen Linien und Einschlüsse im Bereich des Kerns aus deutlich leichterem Material bestehen und sich so dunkel vom schwereren Metallkern (**2**) abgrenzen.

Die am rechten Rand der Probe anhaftenden Konglomerate (**3**) erscheinen noch dunkler im Vergleich zur Oberflächenschicht und sind folglich wiederum leichter.

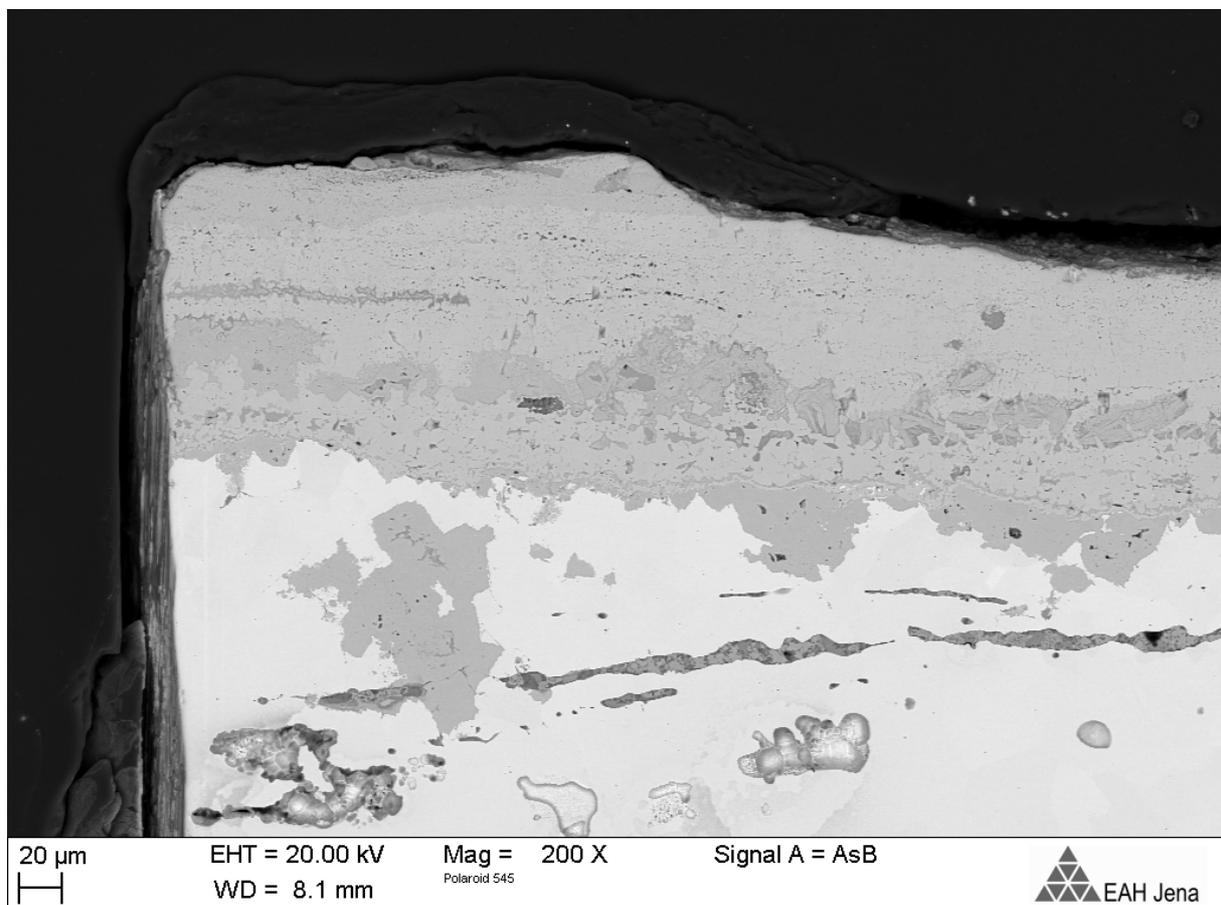
Auch innerhalb der Schicht sind Unterschiede in der Helligkeit zu erkennen. So sind Konzentrationen leichterer Materialien (**4**) vor allem im unteren Bereich, in der Nähe des Metallkerns zu finden (**Abb. 7**) Dies spricht dafür, dass in der mikroskopisch homogen erscheinenden Oberflächenschicht tatsächlich unterschiedliche Substanzen vorliegen.

---

<sup>3</sup> Analyse durch Dipl. Physiker Arne Bochmann, Ernst-Abbe Hochschule Jena.



**Abb. 6:** BSE-Bild Probe A. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.



**Abb. 7:** BSE-Bild, Probe A, Detail der Deckschicht. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

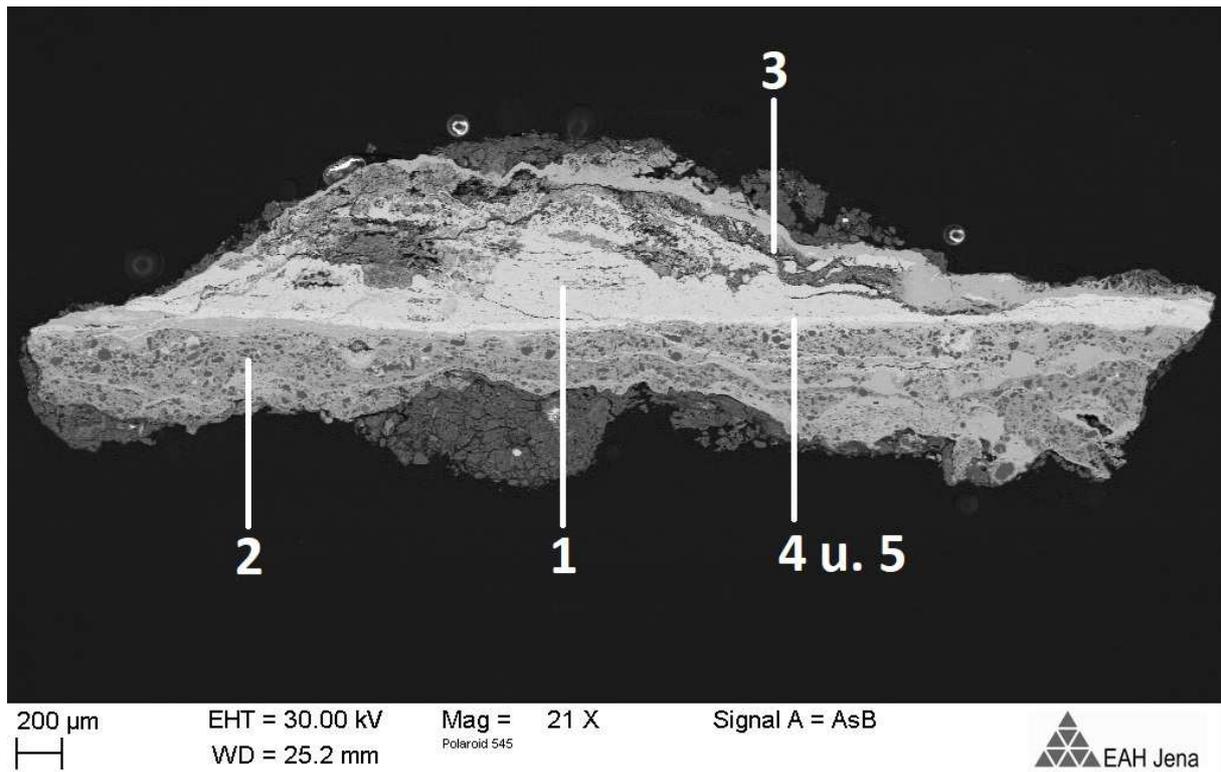
Bei Betrachtung des Querschliffs von Probe B (**Abb. 8**) ist im Rückstreuelektronenbild ein deutlich inhomogenerer Aufbau der Korrosionsprodukte zu erkennen.

Die hell erscheinenden Reste des Metallkerns (**1**) sind mit einer dicken Schicht aus Konglomeraten, bestehend aus Korrosionsprodukten und Bestandteilen des Erdreiches (**2**) umgeben.

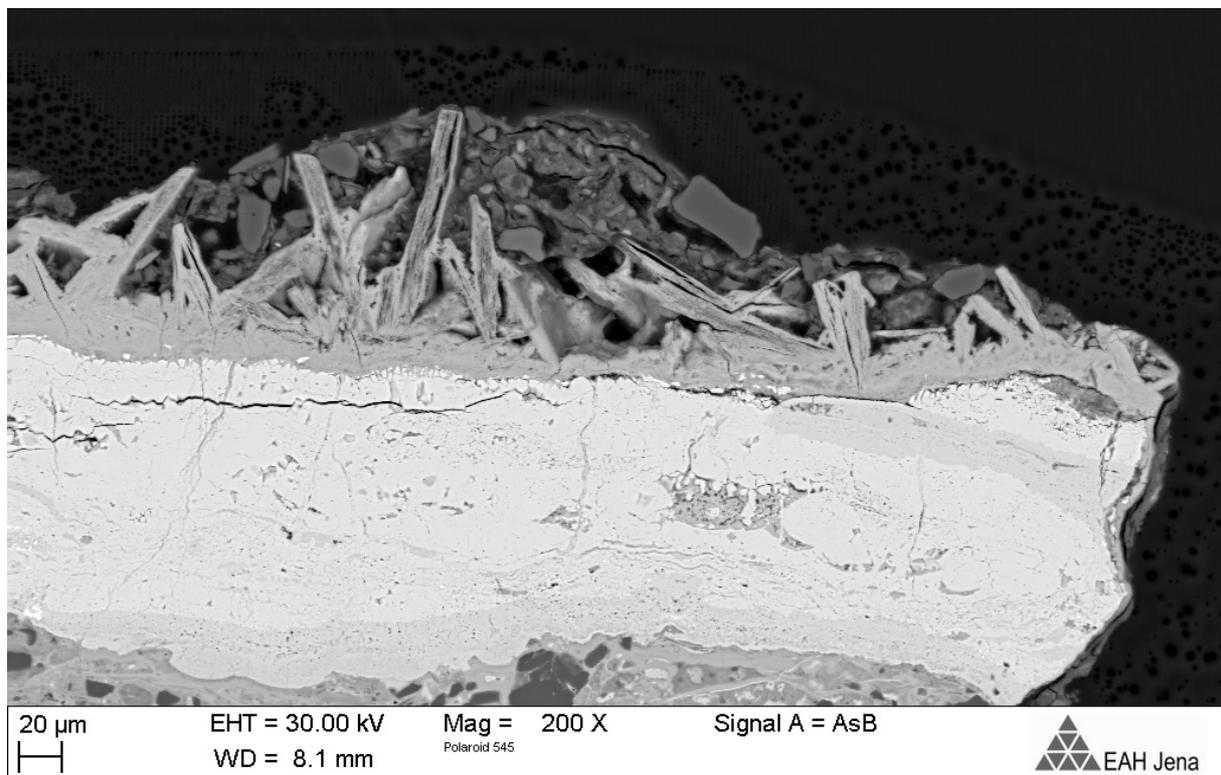
Die Korrosion hat sich auf beiden Seiten der Probe unterschiedlich ausgebildet. Die Oberseite zeigt korrosive Angriffe verschiedener Tiefe, sowie Einschlüsse von Korrosionsprodukten (**3**), die zu einem aufsprengen des Objektkörpers führten. Die entstandenen Hohlräume sind mit nadelförmigen Kristallen ausgefüllt, wobei es sich um auskristallisierte Salze bzw. Modifikationen chloridhaltiger Korrosionsprodukte wie beispielsweise Akaganeit ( $\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$ ) handelt.

Während die Übergänge vom Kernmaterial zur Konglomeratschicht auf der Oberseite eher fließend sind, zeigt sich auf der Unterseite der Probe eine deutlich schärfere Abgrenzung.

Die Grenzfläche besteht hier aus weitgehend dichterem Material und ist aus zwei durch BSE unterscheidbare Phasen aufgebaut. Erkennbar ist eine hell erscheinende schwerere Substanz gefolgt von einer dünneren Grenzschicht mit geringerer Masse in Richtung der Konglomerate. (**4 und 5 sowie Detailbild Abb. 9**) Dieser Umstand überrascht insofern, dass diese Schichten durch die einfache Betrachtung des Querschliffes nicht ersichtlich waren. Die Erkenntnisse weisen nun jedoch ähnlich wie bei Probe A auf das Vorhandensein einer Trennschicht zwischen Metall und Konglomeraten hin.



**Abb. 8:** BSE-Bild Probe B. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.



**Abb. 9:** BSE-Detailbild, Probe B. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

## ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX)

Im Anschluss an die einfache Betrachtung der Proben im Rasterelektronenmikroskop folgte die Untersuchung der lokalen Elementzusammensetzung durch REM gestützte energiedispersive Röntgenspektroskopie (im Weiteren als EDX abgekürzt).

Durch die Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls emittiert die Probe neben Sekundärelektronen und BSE auch Röntgenstrahlen. Der Primärstrahl regt dabei Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome an. Bei anschließenden Relaxationsprozessen, die durch die Wiederbesetzung der angeregten Schalen mit Elektronen höherer Schalen erfolgt, wird sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung frei. Charakteristisch ist dabei die Energie der emittierten Röntgenquanten, die jeweils der Differenz der Energie der atomaren Elektronenschalen entspricht und somit die Bestimmung des chemischen Elements erlaubt (NEIDEL 2011, 39). Es können so alle Elemente mit Ordnungszahlen zwischen Bor und Uran quantitativ nachgewiesen werden (EGGERT 2005, 8).

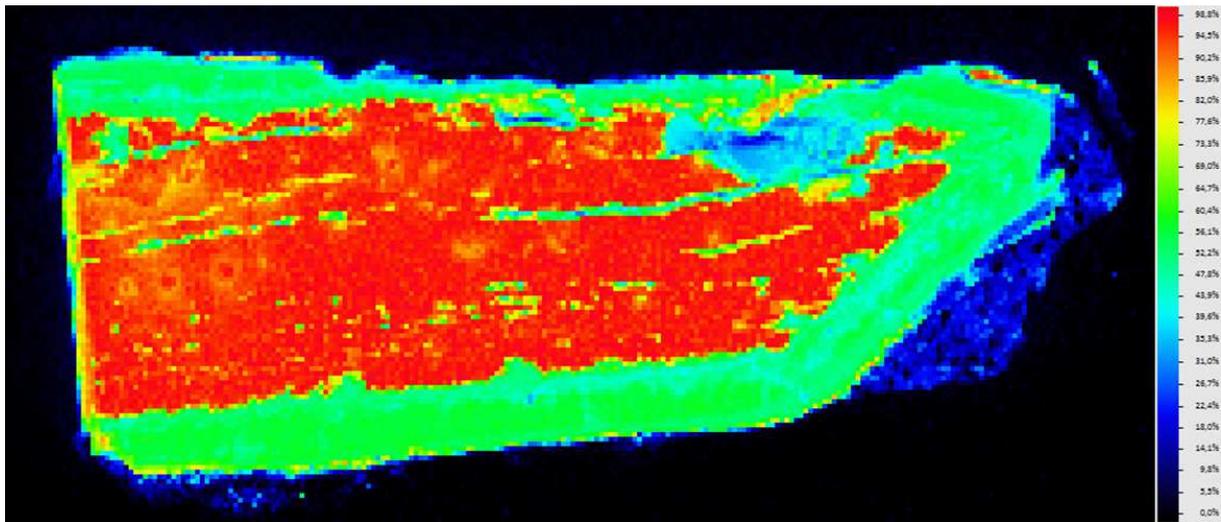
Der Vorteil von EDX-Systemen ist die eher kurze Messzeit, die erreichbare Ortsauflösung sowie die relative gute Nachweisgrenze, die für homogen verteilte Elemente bei unter 0,1 Masse-Prozent liegen kann (NEIDEL 2011, 38).

Zunächst wurde die Konzentration von Eisen in Probe A untersucht. **(Abb.10)**<sup>4</sup> Erkennbar ist hier, dass die Eisenkonzentration zur Oberfläche hin rapide absinkt. Die Oberflächenschicht besitzt hier einen deutlich geringeren Eisenanteil als der Kern. Auch die horizontalen Linien im Metallgefüge und der Einschluss weisen niedrigere Eisenkonzentrationen auf. (Weitere Messungen zeigten, dass es sich hier um siliziumhaltige Schlackeeinschlüsse handelt, welche herstellungsbedingt sind.)

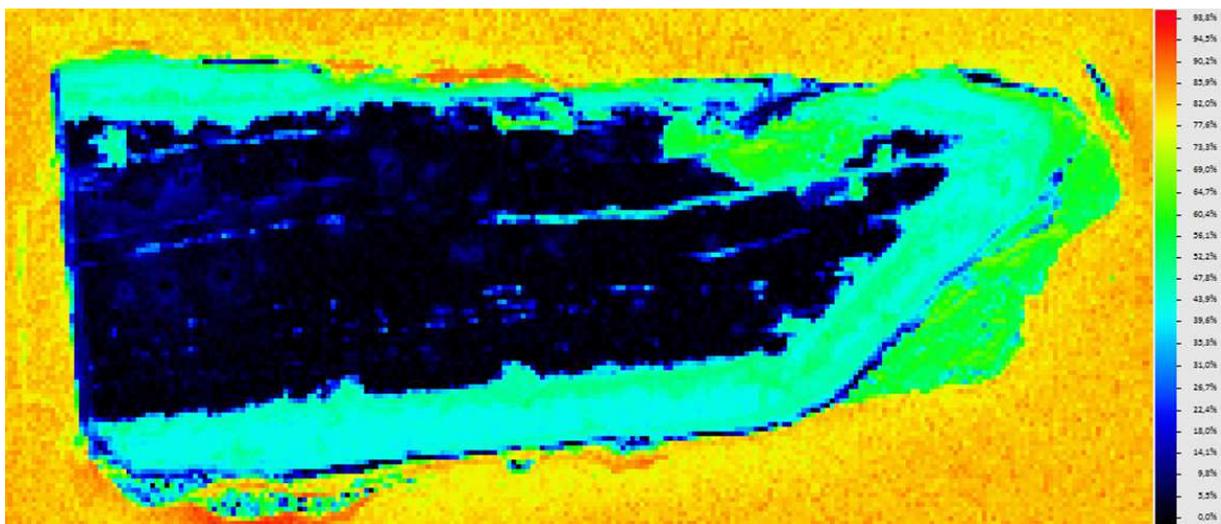
Die rechts an der Probe anhaftende, im Bild blau erscheinende Konglomeratschicht besitzt nur noch einen vergleichsweise sehr geringen Eisenanteil. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier größtenteils um anhaftendes Erdreich handelt.

---

<sup>4</sup> Die Farbskalen steigen abhängig des %-Anteils des jeweiligen Elementes von schwarz (niedrige Konzentration) zu Rot (hohe Konzentration) an.



**Abb. 10:** Probe A, Quantitative Auswertung für Eisen in Atom %. EDX-Map. Foto: Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.



**Abb. 11:** Probe A, Quantitative Auswertung für Sauerstoff in Atom %. EDX-Map. Foto: Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

Im Anschluss an die quantitative Auswertung von Eisenkonzentrationen folgte die Auswertung der Sauerstoffkonzentrationen in Probe A. (**Abb. 11**)

Die Oberflächenschicht zeigte hier einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt als der Kern und kann somit als Oxidphase angesprochen werden. Der Übergang zwischen Oberflächenschicht und Kern ist zudem scharf ausgeprägt.

Bilden sich Korrosionsschichten auf natürlichem Wege im Erdreich, kommt es einher gehend mit einem Anwachsen der Deckschichten auch zu einer Hemmung der Sauerstoffdiffusion. Da sich besagte Deckschichten allerdings nie in gleichmäßiger Stärke auf dem Metallkern bilden,

sind die Ergebnisse eher fließende und undefiniertere Übergänge. Die scharfe Abgrenzung und weitgehend identische Stärke der Oxidschicht auf Probe A indiziert hingegen eine in relativ kurzer Zeit, unter homogenen Bedingungen entstandene Deckschicht.

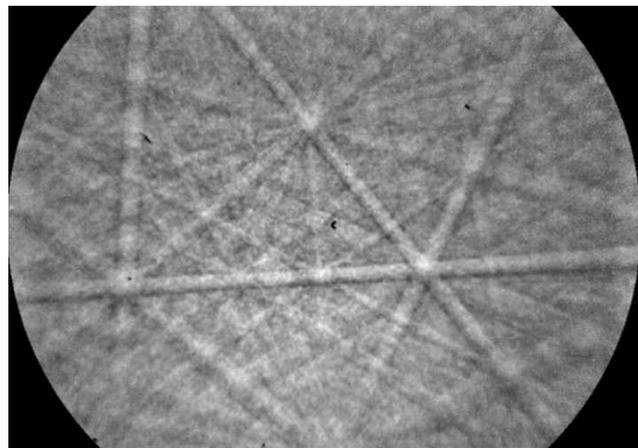
Aufgrund der Größe von Probe B wäre ein EDX-Mapping ähnlich wie bei Probe A schwierig und besonders zeitintensiv. Es wurden daher lediglich punktuelle EDX-Messungen durchgeführt. Diese zeigten, dass es sich im Falle der Grenzschicht (**in Abb. 8 als 4 und 5 bezeichnet**) ebenfalls um Eisenoxidphasen handelt.

### ELEKTRONENRÜCKSTREUBEUGUNG (EBSD)

Um die einzelnen Phasen innerhalb der Oxidschichten genauer zu identifizieren und so Rückschlüsse auf die vorliegenden Verbindungen zu erlangen, wurde aufbauend auf den Erkenntnissen der EDX-Messung eine EBSD-Messung durchgeführt.

Während die EDX-Analyse orts aufgelöste Elementinformationen liefert, kann durch die Ergebnisse von EBSD-Analysen auf die lokale Anordnung der Atome und damit auf die Kristallstruktur bzw. die kristalline Phase geschlossen werden. Die erhaltenen Daten eignen sich darüber hinaus zur Analyse der räumlichen Orientierung der einzelnen Kristallite, der Korngröße oder der relativen Orientierung der Kristallite zueinander.

Bei der EBSD wird der Elektronenstrahl über die im  $70^\circ$  Winkel geneigte Probe gerastert. Die nahezu elastische Mehrfachstreuung bzw. Beugung der Primärelektronen führt nun zu Interferenzerscheinungen, die auf der Grundlage der Bragg-Gleichung qualitativ interpretierbar sind. Die Intensitätsmaxima entstehen auf sogenannten Kossel-Kegeln, deren Schnitte auf einem vor der Probe angeordneten Phosphorschirm mit CCD-Kamera als nahezu gerade Linien hoher Intensität detektiert werden können.



**Abb.12:** Kikuchilinien von Magnetit. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

Da unterschiedliche Netzebenen dazu beitragen, entsteht ein Linienmuster, was auch als Kikuchi-Beugungsmuster bezeichnet wird. **(Abb.12)**

Basierend auf den erlangten Informationen kann in der Phasendatenbank der EBSD -Software<sup>5</sup> nach Phasen gesucht werden, welche eine passende Elementarzusammensetzung, sowie ähnliche Beugungsmuster aufweisen.

EBSD ist eine sehr oberflächensensitive Technik. Die für die Messung relevanten Rückstreuelektronen kommen materialabhängig aus einer Tiefe von maximal einigen 10 nm.

Als Ergebnis der EBSD- Analyse an Probe A konnte eine Wüstitphase mit kubisch flächenzentriertem Gitter<sup>6</sup> nachgewiesen werden. Neben Wüstit ließ sich auch Magnetit und Hämatit innerhalb und am äußeren Rand der Oxidschicht finden. Das Vorkommen von Magnetit innerhalb der Schicht kann dadurch begründet werden, dass ein Teil des Wüstits während der Abkühlung zu Magnetit und Eisen zerfällt (KRANZMANN et al. 2016, 745).

Der Aufbau der Oxidschicht aus Wüstit, Magnetit und Hämatit entspricht somit weitgehend den bereits in der Literatur beschriebenen Charakteristika einer Brandpatina und belegt das Vorhandensein einer durch die hohen Temperaturen des Scheiterhaufenfeuers entstandenen Passivierung.

Mit den gewonnenen Informationen ließ sich, kombiniert aus EBSD und EDX Daten eine Kartierung der bekannten kristallinen Phasen erstellen.<sup>7</sup> **(Abb. 13)**

Dabei fällt zunächst die Vermischung von Magnetit<sup>8</sup> mit Ferrit<sup>9</sup> im Kern auf. Da es sich bei beiden um hochsymmetrische, kubische Kristallsysteme handelt können diese allerdings nur schwer von der Auswertsoftware unterschieden werden.

Wie jedoch die vorausgegangenen EDX Messungen gezeigt haben, ist im Kern abgesehen von den bandartigen Schlackeeinschlüssen, vergleichsweise kein Sauerstoff vorhanden. Folglich kann dort auch kein Oxid wie Magnetit oder ähnliches vorhanden sein. In **(Abb.14)** wurden alle Messpunkte, welche im EDX als Ferrit erkannt wurden, entfernt. Dadurch war deutlicher

---

<sup>5</sup> Bruker Software Esprit 2.1.0.15376.

<sup>6</sup> IT Nummer 225.

<sup>7</sup> Die schwarz erscheinenden Bereiche der Probe kennzeichnen Stellen an denen keine Kristallographischen Informationen gewonnen werden konnten.

<sup>8</sup> IT Nummer 227.

<sup>9</sup> IT Nummer 229.

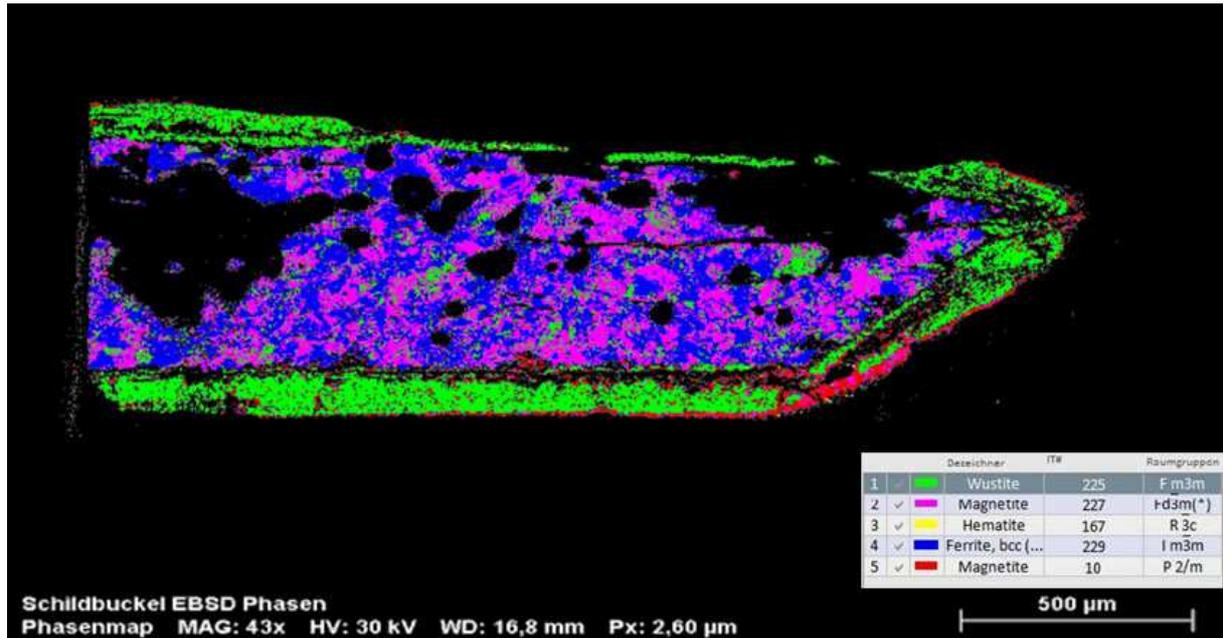


Abb. 13: Probe A, EBSD-Phasenmap. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

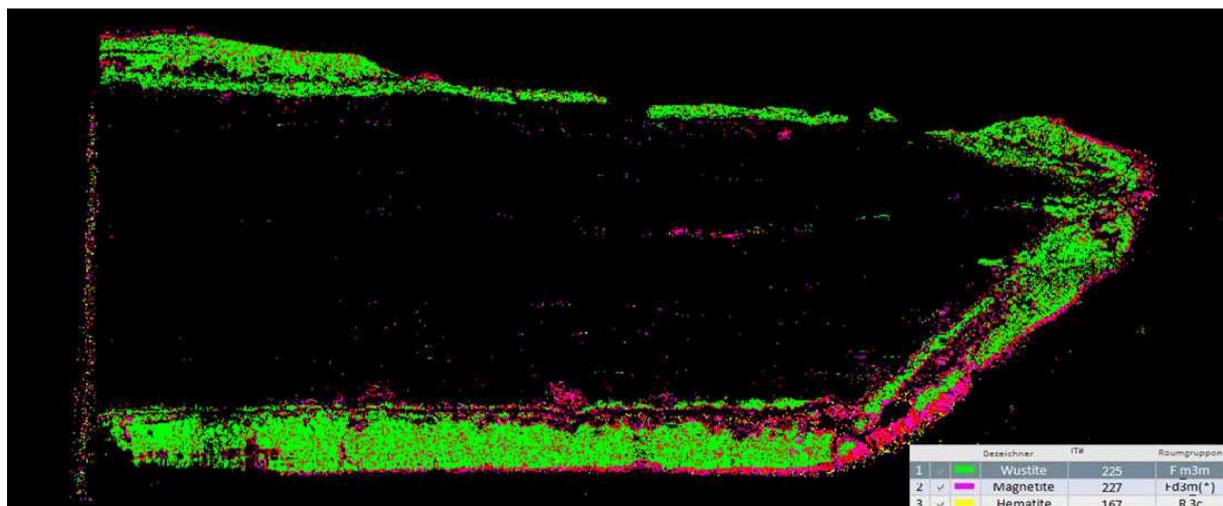
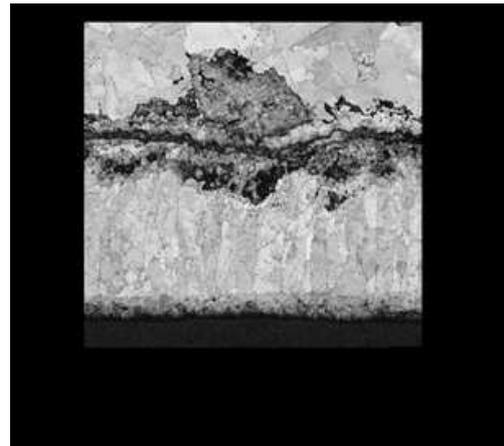


Abb. 14: EBSD-Phasenmap von Probe A, Ferrit ausgeblendet. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

zu erkennen, dass die Oxidschicht im Allgemeinen aus einer Wüstitmatrix mit Außenrändern und Einschüssen von Magnetit besteht. Besonders stark ist die äußere Magnetitschicht im Bereich der unteren Kantenkrümmung ausgebildet.

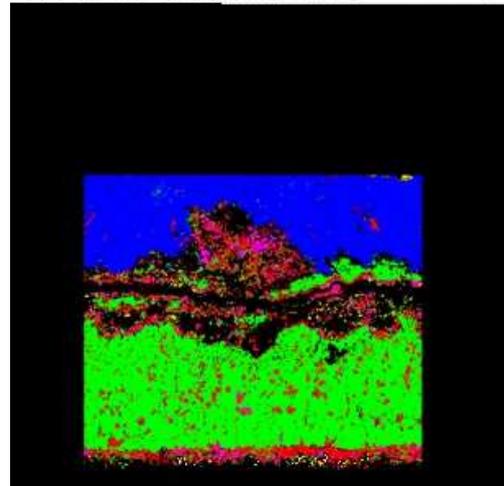
Hämatit lässt sich nur sehr vereinzelt finden. Am deutlichsten ist es ebenfalls an der unteren Kantenkrümmung vorhanden, wo es als sehr dünne Schicht auf dem Magnetit liegt. Zur besseren Darstellung der einzelnen Phasen wurde nochmals ein separater Ausschnitt der Oxidschicht mittels EBSD gemessen. (Abb. 15)

Die schwarzen Bereiche innerhalb der Oxidschicht zeigen Substanzen, die aufgrund ihrer amorphen Zusammensetzung mittels EBSD nicht identifiziert werden konnten. Interessanterweise decken sich diese Stellen annähernd mit den Bereichen, welche bereits im BSE-Bild dunkler erschienen. **(Abb. 7 Nr. 4)** Die EDX-Analyse zeigte jedoch, dass es sich auch hier um Oxidphasen handelt.



HV: 30 kV WD: 15,9 mm Px: 0,79 µm | 100 µm

Da Wüstit als Beleg einer Brandpatina an Probe A nachgewiesen werden konnte, stellt sich nun die Frage, ob selbiges auch an Referenzprobe B vorhanden ist. Um dies festzustellen, wurde wie schon an Probe A mithilfe von EBSD-Messungen nach charakteristischen Kristallbeugungsmustern gesucht. **(Abb.16)** Als Ergebnis konnte ebenfalls Wüstit der kubisch flächenzentrierten Phase IT 225, welche schon in der Oxidschicht von Probe A nachgewiesen wurde, erkannt werden. Diese befindet sich in schichtartiger Ausprägung in der horizontalen Achse der Probe, genau in den Bereichen welche bereits im BSE-Bild als dichte Grenzschicht erkennbar waren.

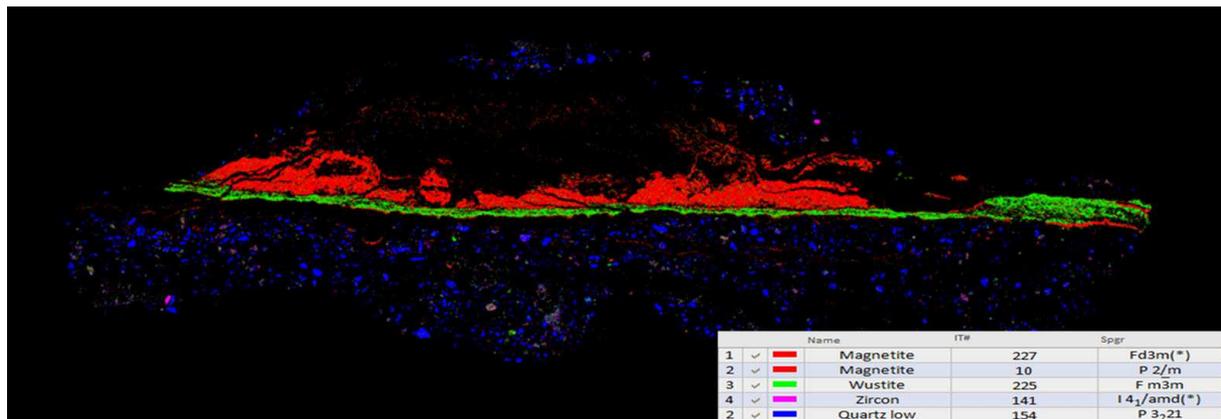


**Abb. 15:** EBSD-Phasenmap eines Ausschnittes der Oxidschicht auf Probe A. Die gelben Punkte am unteren Rand der Probe zeigen das Vorkommen von Hämatit in diesem Bereich. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

**(Abb.8/9 Nr. 4 und 5)**

Unmittelbar unter dieser Wüstitschicht liegt ein sehr dünner Magnetitfilm. (Am deutlichsten erkennbar am rechten Rand der Probe. Dieser bildet den Übergang zu einer dicken Konglomeratkruste mit eingelagerten Quarzpartikeln.

Oberhalb der Wüstitschicht konnten Beugungsmuster passend zu Magnetit identifiziert werden. In diesen Bereichen wäre eigentlich Ferrit zu erwarten. Wie schon erläutert sind die Beugungsmuster bei Magnetit und Ferrit jedoch recht ähnlich und lassen sich nur schwer unterscheiden.



**Abb. 16:** EBSD-Phasenmap von Probe B. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

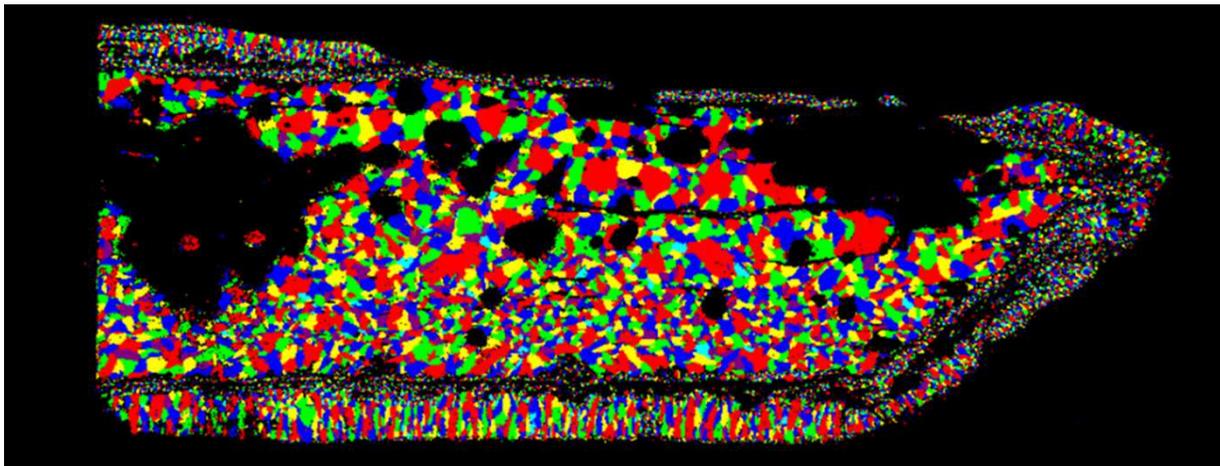
Die Aussage der EBSD-Messung in diesem Bereich ist daher kritisch zu betrachten. Da Magnetit bei der Korrosion von Eisenwerkstoffen im Erdboden eines der am häufigsten gebildeten Korrosionsprodukte ist, erscheint die Wahrscheinlichkeit das Magnetit in Probe B vorkommt zwar relativ hoch, nur ist eine korrosionsbedingte Vermischung mit erhaltenen Ferritstrukturen höchstwahrscheinlich.

Stellt man sich den einstigen Metallkern in besagten Bereich vor, so fällt auf, dass die Wüstitschicht nur einseitig vorkommt. Auf der Oberseite der Probe kann es durch korrosionsbedingte Absprengungen, lokale Umwandlungsprozesse oder bereits durch die rituelle Deformation des Schildbuckels nach dem Brand, zu einem Verlust der Brandpatina gekommen sein. Ebenso kann eine in diesen Bereichen nicht ausreichend deckend ausgebildete Oxidschicht als Ursache in Frage kommen. So spielt laut KRAUSE (1985, 107) auch der Einfluss von Staub und Ruß bei der Bildung der Oxidschichten eine Rolle: „Der Einfluss von Staub zeigte sich früher beim Inoxidieren von Kochtöpfen an der verschiedenen Farbe von Außen- und Innenflächen. Nur die von Staub geschützten Innenflächen zeigten eine durchgehende Oxidschicht, während die dem Staub ausgesetzten Außenflächen missfarbig grau oder auch rötlich wurden.“

Die Erhaltung der verbliebenen charakteristischen Oxidphasen inmitten der anhaftenden Konglomerate zeigt allerdings, dass auch bei starkem, korrosionsbedingtem Abbaugrad der Metallsubstanz Wüstit aufgrund seiner chemischen Widerstandsfähigkeit erhalten bleibt und auch noch nach Jahrhunderten nachweisbar ist.

## KORNGRÖSSENVERTEILUNG

Bei der Betrachtung der Korngrößen von Probe A im EBSD-Kornverteilungsbild (**Abb. 17**) fällt die säulenartige Ausprägung der unteren Wüstitphase sowie die Ausrichtung der Körner in Diffusionsrichtung von Sauerstoff und Eisen auf. Die Grenzfläche zum Metallkern wird hingegen von sehr kleinen Körnern gebildet, wobei es sich um die Keimbildungszone bzw. den oxidischen Primärfilm handelt. (LEISTIKOW 1983, 33-57)



**Abb. 17:** Kornverteilungsbild von Probe A. Foto: Dipl.-Phys. Arne Bochmann, Ernst-Abbe-Hochschule Jena.

Sowohl die parallel zur Diffusionsrichtung von Sauerstoff und Eisen gewachsenen, langen Körner der Oxidschicht, als auch der aus kleinen Körnern bestehende Primärfilm an der Grenzfläche Metall/Oxid sind charakteristisch für das Einwirken hoher Temperaturen.

Im eisenreichen Kern von Probe A konnte ferritisches Eisen im kubisch raumzentrierten Metallgitter identifiziert werden ( $\alpha$ -Ferrit). Diese Tatsache spricht für einen niedrigen Kohlenstoffgehalt des Metalls.

Im Kornverteilungsbild ist darüber hinaus eine Zunahme der Korngrößen der Ferritphase von unten nach oben zu erkennen. Nimmt man PLEINER (1962, 286) beim Wort, der grob gewordene Ferrit-Körner als charakteristisches Kennzeichen geglühter und oberflächlich entkohlter Gegenstände bezeichnet, wäre dies somit ein zusätzlicher Hinweis auf das Einwirken hoher Temperaturen.

Die einseitige Zunahme der Korngrößen der Ferritphase kann jedoch auch durch unterschiedliche Temperatur- oder Abkühlraten bedingt sein. Beispielsweise wenn nach Herunterbrennen des Scheiterhaufens die eine Seite des Schildbuckels in der Glut lag, während die andere an der Luft schneller abkühlte.

Die gemessenen Oxidschichtdicken, liegen zwischen 128  $\mu\text{m}$  und 182  $\mu\text{m}$ . Auf Basis einer von KRANZMANN et al. (2016, 750) erstellten Tabelle, welcher wiederum von CHEN/ YUEN (2003, 433-468) berechnete Daten zur benötigten Dauer und Temperatur der Oxidschichtbildung auf niedrig legiertem Eisen zugrunde liegen, lässt sich ablesen, dass zur Bildung einer Brandpatina dieser Stärke Zeiten von 0,25h bis 4h und ein Temperaturbereich von 725°C bis 950°C Voraussetzung waren.

Der Zustand des Leichenbrandes aus der Urne, dessen Oberfläche meist von weißer bis grauer Farbe und kreidiger Konsistenz ist, teils aber auch harte, feste von Hitzerrissen durchzogene Fragmente aufweist belegt dieses Temperaturintervall ebenfalls. (SWILLENS et al. 2003, 205)

## FAZIT

Als Ergebnis der Analysen von Probe A ließ sich eine durch Wärmeeinwirkung entstandene Oxidschicht, bestehend aus einer Wüstitmatrix mit dünnen Lagen und Einschlüssen aus Magnetit nachweisen. Spuren von Hämatit waren ebenfalls an einigen Stellen zu finden.

Sowohl die Morphologie der Oxidschicht, als auch die ansteigenden Korngrößen des Ferrits, sind zudem zusätzliche Indizien für eine sekundäre Wärmeeinwirkung.

Zusammenfassend belegen die Analyseergebnisse das hier Prozesse, wie sie schon beim Verfahren des Inoxidierens beschrieben wurden, im Scheiterhaufenfeuer abgelaufen sind. Durch die entstandenen, äußerst widerstandsfähigen Oxidschichten wurde das Metall so über mehr als 2000 Jahre von der korrosiven Umgebung abgeschirmt.

Da Wüstit auch auf Probe B nachgewiesen werden konnte, liegt zudem eine ursprüngliche Ausbreitung der Brandpatina über die gesamte Oberfläche des Schildbuckels nahe.

Wie die weitere Untersuchung zeigte, kam es allerdings zu einseitig ausgeprägter Materialzersetzung, wohingegen auf der Gegenseite die Oxidschicht erhalten blieb und nur von Konglomeraten überlagert wurde.

Abschließend lässt sich feststellen, dass durch Wärmeeinwirkung entstandene Oxidschichten auf Eisenwerkstoffen aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Stabilität auch noch Jahrtausende nach dem Ereignis der Leichenverbrennung nachweisbar sind und sich auch innerhalb voluminöser Korrosionskrusten erhalten haben können.

Diesem positiven Umstand ist es zu verdanken, dass letztendlich auch einige der während der Grabung aufgelesenen Streufunde, welche eine identisch blaugraue Oberfläche aufwiesen, wieder in den Fundkomplex vom Gräberfeld Ballstädt eingeordnet werden konnten.

In Zukunft wird es zudem Interessant sein, weitere Fundstücke auf das Vorhandensein ähnlicher Merkmale zu untersuchen. Beispielsweise könnte die oft vermutete, jedoch durch bloße Betrachtung nicht feststellbare Bläuung, tauschiefter völkerwanderungszeitlicher Schmuckgegenstände auf diesem Wege näher untersucht und vielleicht sogar nachgewiesen werden.

## LITERATUR

**Adler 1993: W. Adler**, Studien zur germanischen Bewaffnung. Waffenmitgabe und Kampfweise im Niederelbegebiet und im übrigen Freien Germanien um Christi Geburt. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde. Habelt. (Bonn 1993).

**Chen / Yuen 2003: R.Y. YUEN / W.Y.D. Yuen**, Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen. Oxidation of Metals 59, 5/6, June 2003, 433-467.

**Eggert 2005: F. Eggert**, Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop. Ein Handbuch für die Praxis. Books on Demand

**Grasselt 2009: Th. Grasselt**, Ein Gräberfeld des Großromstedter Horizontes von Ballstädt, Lkr. Gotha. In: A. Fritz / Th. Grasselt (Hrsg.): Zwischen Kelten und Germanen. Nordbayern und Thüringen im Zeitalter der Varusschlacht ; Begleitband zur Ausstellung. 1. Aufl. (München 2009) 167–188.

**Kranzmann / Oder / Nolze 2016: A. Kranzmann / G. Oder, G. Nolze**, Metallographische Untersuchungen der Korrosionsschicht zweier römischer Pfeilspitzen vom Döttenbichl bei Oberammergau. In: W. Zanier, Der spätlatène- und frühkaiserzeitliche Opferplatz auf dem Döttenbichl südlich von Oberammergau. Münchner Beiträge zur Vor- und Frühgeschichte 62, Band 3. (München 2016) 737-753.

**Krause 1985: H. Krause**, Metallfärbung. die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung von Metallgegenständen. (München 1985).

**Leistikow 1993: S. Leistikow**, Thermodynamik und Kinetik der Oxidbildung. In: A. Rahmel (Hrsg.), Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung. (Oberursel 1983) Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V.,33-57.

**Neidel 2011: A. Neidel**, Handbuch der Metallschäden. REM-Atlas und Fallbeispiele zur Ursachenanalyse und Vermeidung. 2 überarb. Aufl. (Berlin 2011). Hanser.

**Pleiner 1962: R. Pleiner**, Staré evropské kovářství: stav metalografického výzkumu. Nakl. Českoslov. Akad. Věd. Archeologické studie. 1. Aufl. (Praha 1962).

**Stambolov / Bleck 1990: T. Stambolov / R.D. Bleck**, Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metall. 1. Restaurierung und Museumstechnik, 8. 2. ergänzte Aufl. (Weimar 1990): Museum für Ur- u. Frühgeschichte Thüringens.

**Swillens / Pollandt / Wahl 2003: E. Swillens / P. Pollandt / J. Wahl**, Zur Quantifizierung von Knochenverbrennungstemperaturen durch Röntgenbeugungs-Intensitätsmessungen. In: N. Benecke (Hrsg.), Beiträge zur Archäozoologie und Prähistorischen Anthropologie, Band IV. (Stuttgart 2003) Wais & Partner. 204-210.

**Vogel 1951: O. Vogel**, Handbuch der Metallbeize. Eisenwerkstoffe. 2. erw. Aufl. (Weinheim 1951) Verlag Chemie.