

Charakterisierung historischer Prägestempel mit oberflächen- und volumensensitiven analytischen Verfahren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)
genehmigte Dissertation
von

M. Sc. JIANFENG CUI

geboren am 17. April 1978 in Jilin

Referentin: Frau Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferent: Herr Prof. Dr. Peter Behrens

Tag der Promotion: 09.12.2010

Danksagung

Allen, die diese Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben, ist der Verfasser großen Dank schuldig. Im Besonderen Frau Prof. Dr. Vogt für die Übernahme der Betreuung dieses Themas und die Möglichkeit zur freien Entfaltung eigener Ideen sowie für die zahlreichen bildenden Ausflüge.

Herrn Prof. Dr. Peter Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats und seine beratende Unterstützung.

Herrn Dr. Cunz möchte ich im Besonderen für die Mitentwicklung dieser Arbeit und für die historische und organisatorische Beratung danken. Hier seien auch die interdisziplinären Arbeitskreise erwähnt, zu denen Herr Dr. Cunz den für diese Arbeit wichtigen Kontakt aufbauen half.

Großen Dank auch an den gesamten Arbeitskreis der Analytischen Chemie. Herrn Prof. Dr. Reithmeier und Herrn Dr. Markus Kästner vom Institut für Mess- und Regelungstechnik danke ich für die Möglichkeit der Messungen am konfokalen Weißlichtmikroskop und Herrn Dr. Reimche und Herrn Hartmut Andert vom Institut für Werkstoffkunde für die Möglichkeit der Messungen am Linearbeschleuniger. Herrn Dr. Torsten Heidenblut vom Institut für Werkstoffkunde danke ich für die Unterstützung bei der Messung am Großkammer-REM.

Zum Schluss sei ein Dank an alle Kooperationspartner in Historischen Museum Hannover, dem Niedersächsischen Landesmuseum Hannover und der Deutschen Bank, Niederlassung Hannover ausgesprochen.

Kurzzusammenfassung

Das Hauptziel meiner Doktorarbeit soll es sein, durch Untersuchungen von historischen Prägestempeln für Münzen und Medaillen Abhängigkeiten zwischen der Zusammensetzung und den Materialeigenschaften herauszufinden. Neben der historischen Fragestellung gewinnt eine solche Analytik auch in aktuellen Herausforderungen der modernen Stahl- und Gusseisen-Herstellung an zunehmender Bedeutung.

Von besonderem Interesse sind die Gehalte und Verteilungen von Kohlenstoff und Spurenelementen. Unter Spurenelementen sind insbesondere solche Elemente zu verstehen, die trotz geringer Konzentration (bis etwa 0,5 Gewichtsprozent) erhebliche Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften von Stahl- bzw. Guss-Bauteilen aufweisen.

Interessant ist dabei vor allem die Untersuchung von Materialien für historische Münzprägewerkzeuge, da diese einen bisher nur wenig untersuchten Gegenstand der Forschung darstellen. Ihre Untersuchung kann Informationen über Schadensursachen an Prägestempeln und ihren historischen Ursprüngen liefern.

Die besondere Herausforderung bei der Charakterisierung dieser Werkzeuge liegt im Wert der Objekte und der sehr begrenzten Zugänglichkeit von Exemplaren für eine zerstörende Analytik begründet. Aus diesen Gründen müssen vorwiegend lokal hochauflösende, zerstörungsfreie und empfindliche Bestimmungsverfahren eingesetzt bzw. Untersuchungen an geringsten Probenmengen durchgeführt werden.

Kernpunkte der Anforderungen sind insbesondere Kohlenstoffgehalt und -Verteilung sowie der Anteil und die Verteilung an Spurenelementen. Unter Letzteren sind insbesondere solche Elemente zu verstehen, die trotz geringer Konzentration (bis etwa 0,5 % Massenprozent) erhebliche Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften von Stahl- bzw. Guss-Bauteilen aufweisen.

Eine besondere Schwierigkeit in der Analytik derartiger Werkstoffe liegt in der hohen Konzentrationsinhomogenität dieser Elemente. Die zu ermittelnden Konzentrationen liegen im Bereich von wenigen ppt bis hin zu 1,0% (Massenprozent), wenn integrale

Messungen vorgenommen werden. Die örtliche Verteilung derartiger Inhomogenität spielt jedoch eine bedeutende Rolle für mögliche Einsatzbereiche dieser Werkstoffklasse (martensitische Härtung).

Beispielhaft soll an historischen Modellen von Stahl- als auch Gusseisen-Werkstoffen anhand vorliegender Modelle eine Korrelation aufgestellt werden, die es erlaubt, aus der räumlichen und integralen Verteilung entsprechender Spurenelemente nicht nur auf die Herkunft sondern im Idealfall auch auf die Schädigungs- sowie Versagungsmechanismen zurück zu schließen. Dabei wird der Abhängigkeit der Schädigungseffekte von der jeweiligen Nutzung und der Einsatzzeit unter Berücksichtigung mechanischer Druckbeanspruchung besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Ziel ist es nicht nur der Legierungsentwicklung, sondern auch der Schadensforschung ein geeignetes Instrument zur Verfügung zu stellen, mit dem neben der reinen Schadensanalyse auch historische Ursprünge detektiert werden können. Von besonderem Interesse ist dabei die Untersuchung historischer Münzprägewerkzeuge, die einen bisher nur wenig untersuchten Gegenstand der Forschung abbilden. Diesen ist gemein, dass sie – unter Berücksichtigung ihrer im Allgemeinen recht gut bekannten Historie – zahlreiche Hinweise liefern, die auf Versagungsmechanismen zurück schließen lassen.

Die untersuchten Prägegestempel der deutschen Neuzeit stellen ein wichtiges Kulturgut und historisches Zeugnis der regionalen Wirtschaftsgeschichte dar. Die Bedeutung dieser Stempel schließt eine zerstörende Analytik aus. Aus diesem Grund mussten zerstörungsfreie Analysetechniken eingesetzt werden, wie μ -Röntgenfluoreszenzanalyse, Rasterelektronenmikroskopie, Tomographie am Linearbeschleuniger und konfokale Weißlichtoberflächenmesstechnik. Durch Kombinationen dieser unterschiedlichen Messverfahren sind die Materialeigenschaften der historischen Gegenstände nicht nur 1- (Punktmessung) und 2-dimensional (Linearscan), sondern auch 3-dimensional (mapping) und tomographisch analysiert worden.

Schlagworte

historische Münzprägewerkzeuge, Eisenwerkstoff, Oberflächenmesstechnik

Abstract

The main objective of this work was the study of historical embossing dies for coins and medals to find out dependencies between the chemical composition, materials properties and the pattern and degree of materials damage. This study was of importance because historical coin dies represent a previously little studied group of valuable museum objects. The study can provide information about the causes of damage on the surfaces and inside the objects as well as about the historical origins of materials. Besides the opportunity to answer questions of historians such analyses are also gaining importance in investigations of products of the modern steel and cast iron production.

The particular challenge in the characterization of these tools lies in the value of the objects and the very limited availability of specimens for a destructive analysis. For these reasons, mostly local high-resolution, non-destructive and sensitive detection methods are used. Another problem was caused by the size and weight of most of the objects, which made the application of many methods for solid state analysis impossible.

Of special interest was the determination of carbon and trace element concentrations and their distribution in the material. Thus, particularly those elements were investigated which have a significant effect on mechanical properties of steel or cast iron components despite having a low concentration (up to about 0.5 weight percent). In historical objects of steel and cast iron materials the determination of the spatial and integral distribution of appropriate trace elements allows to get information about the origin of the materials and thus to allocate dies of unknown origin to schools or regions. In combination with information about the material damage one can conclude which properties and mechanism of impairment were responsible for the loss of functionality. Here the influence of the skill of operation and the operation time on life time and damage profile is particularly important.

In this study comparison of trace element concentrations in the dies allowed to group the different die engravers according to the materials used. Noble metals identified on

the surface were compared with literature information about the metals known to be used to emboss the medals. In several cases differences between measurement and literatures suggest a detailed study of archieve material in near future. Light and electron microscopic investigations showed cracks of different length, depth and numbers on dies with different materials properties. In addition, materials phases could be identified und used to reconstruct the technology for the production of the dies. Finally, tomographic measurements revealed inner damages, like cracks and pipings, which allowed to explain the origin of the damages of certain dies or to reconstruct the sequence of damaging processes.

Keywords

Historical embossing dies, iron products, surface measurement methods

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Historische Grundlagen.....	3
2.1. Medaille.....	3
<i>2.1.1. Der Begriff der Medaille.....</i>	<i>3</i>
<i>2.1.2. Medaillen in Europa seit dem 14. Jahrhundert.....</i>	<i>4</i>
2.2. Münzen.....	6
2.3. Rohstoffe für Münzen und Medaillen.....	9
<i>2.3.1. Grundmaterialien für Münze und Medaille.....</i>	<i>9</i>
<i>2.3.2. Schmelzen und Erstarren reiner Metalle und einfacher Legierungen.....</i>	<i>11</i>
2.4. Die Herstellung einer Medaille.....	12
3. Werkstoffe für Medaillenstempel.....	19
3.1. Metallkunde.....	19
<i>3.1.1. Vorkommen der Metalle.....</i>	<i>19</i>
<i>3.1.2. Metallische Bindung.....</i>	<i>20</i>
<i>3.1.3. Metalleigenschaften.....</i>	<i>21</i>
<i>3.1.4. Kristallstruktur der Metalle.....</i>	<i>22</i>
<i>3.1.5. Kristallfehler.....</i>	<i>25</i>
3.2. Materialien zur Herstellung von Münz- und Medaillenstempeln.....	26
<i>3.2.1. Gusseisen.....</i>	<i>26</i>
<i>3.2.2. Stähle.....</i>	<i>30</i>
<i>3.2.3. Geschichte der Eisenherstellung.....</i>	<i>41</i>
4. Theoretische Grundlagen der Messmethoden.....	47
4.1. μ-Röntgenfluoreszenzanalysen.....	48
4.2. Grundlagen des Rasterelektronenmikroskops.....	59
4.3. Linearbeschleuniger für Elektronen.....	64
4.4. Weißlichtoberflächenmesstechnik.....	66
4.5. Metallographische Untersuchungen.....	71

5. Ergebnisse und Diskussion.....	73
5.1. Ergebnisse aus physiko-chemischen und analytischen Untersuchungen.....	73
<i>5.1.1. μ-Röntgenfluoreszenzanalysen.....</i>	<i>74</i>
<i>5.1.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	<i>105</i>
<i>5.1.3. Tomographie am Linearbeschleuniger.....</i>	<i>114</i>
<i>5.1.4. Konfokale Weißlichtmikroskopie.....</i>	<i>119</i>
<i>5.1.5. Metallographische Untersuchungen.....</i>	<i>127</i>
5.2. Ergebnisse aus mechanischen bzw. werkstoffkundlichen Untersuchungen	
<i>5.2.1. Wärmebehandlungen eines Stempels.....</i>	<i>128</i>
<i>5.2.2. Technische Durchführung von Wärmebehandlungen.....</i>	<i>129</i>
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	158
Anhang.....	164
Anhang I Abkürzungsverzeichnis.....	164
Anhang II Literaturangaben.....	165
Anhang III Kalibrierkurven für verschiedene Elemente.....	171
Anhang IV Geräteparameter der verschiedenen Messtechniken.....	173
Anhang V Parameter und Auswertung der PCA.....	175
Anhang VI Übersicht über die untersuchten Stempel.....	176
Publikationen.....	192
Wissenschaftlicher Werdegang.....	193

Kapitel 1 Einleitung

Das Hauptziel meiner Doktorarbeit soll es sein, durch Untersuchungen von historischen Prägestempeln für Münzen und Medaillen Abhängigkeiten zwischen der Zusammensetzung und den Materialeigenschaften herauszufinden. Neben der historischen Fragestellung gewinnt eine solche Analytik auch in aktuellen Herausforderungen der modernen Stahl- und Gusseisen-Herstellung an zunehmender Bedeutung.

Von besonderem Interesse sind die Gehalte und Verteilungen von Kohlenstoff und Spurenelementen. Unter Spurenelementen sind insbesondere solche Elemente zu verstehen, die trotz geringer Konzentration (bis etwa 0,5 Gewichtsprozente) erhebliche Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften von Stahl- bzw. Guss-Bauteilen aufweisen.

Interessant ist dabei vor allem die Untersuchung von Materialien für historische Münzprägewerkzeuge, da diese einen bisher nur wenig untersuchten Gegenstand der Forschung darstellen. Ihre Untersuchung kann Informationen über Schadensursachen an Prägestempeln und ihren historischen Ursprüngen liefern.

Die besondere Herausforderung bei der Charakterisierung dieser Werkzeuge liegt im Wert der Objekte und der sehr begrenzten Zugänglichkeit von Exemplaren für eine zerstörende Analytik begründet. Aus diesen Gründen müssen vorwiegend lokal hochauflösende, zerstörungsfreie und empfindliche Bestimmungsverfahren eingesetzt bzw. Untersuchungen an geringsten Probenmengen durchgeführt werden.

Kernpunkte der Anforderungen sind insbesondere Kohlenstoffgehalt und –Verteilung sowie der Anteil und die Verteilung an Spurenelementen. Unter Letzteren sind insbesondere solche Elemente zu verstehen, die trotz geringer Konzentration (bis etwa 0,5 % Massenprozent) erhebliche Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften von Stahl- bzw. Guss-Bauteilen aufweisen.

Eine besondere Schwierigkeit in der Analytik derartiger Werkstoffe liegt in der hohen

Konzentrationsinhomogenität dieser Elemente. Die zu ermittelnden Konzentrationen liegen im Bereich von wenigen ppt bis hin zu 1,0% (Massenprozent), wenn integrale Messungen vorgenommen werden. Die örtliche Verteilung derartiger Inhomogenität spielt jedoch eine bedeutende Rolle für mögliche Einsatzbereiche dieser Werkstoffklasse (martensitische Härtung).

Beispielhaft soll an historischen Modellen von Stahl- als auch Gusseisen-Werkstoffen anhand vorliegender Modelle eine Korrelation aufgestellt werden, die es erlaubt, aus der räumlichen und integralen Verteilung entsprechender Spurenelemente nicht nur auf die Herkunft sondern im Idealfall auch auf die Schädigungs- sowie Versagungsmechanismen zurück zu schließen. Dabei wird der Abhängigkeit der Schädigungseffekte von der jeweiligen Nutzung und der Einsatzzeit unter Berücksichtigung mechanischer Druckbeanspruchung besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Ziel ist es nicht nur der Legierungsentwicklung, sondern auch der Schadensforschung ein geeignetes Instrument zur Verfügung zu stellen, mit dem neben der reinen Schadensanalyse auch historische Ursprünge detektiert werden können. Von besonderem Interesse ist dabei die Untersuchung historischer Münzprägewerkzeuge, die einen bisher nur wenig untersuchten Gegenstand der Forschung abbilden. Diesen ist gemein, dass sie – unter Berücksichtigung ihrer im Allgemeinen recht gut bekannten Historie – zahlreiche Hinweise liefern, die auf Versagungsmechanismen zurück schließen lassen.

Die untersuchten Prägestempel der deutschen Neuzeit stellen ein wichtiges Kulturgut und historisches Zeugnis der regionalen Wirtschaftsgeschichte dar. Die Bedeutung dieser Stempel schließt eine zerstörende Analytik aus. Aus diesem Grund mussten zerstörungsfreie Analysetechniken eingesetzt werden, wie μ -Röntgenfluoreszenzanalyse, Rasterelektronenmikroskopie, Tomographie am Linearbeschleuniger und konfokale Weißlichtoberflächenmesstechnik. Durch Kombinationen dieser unterschiedlichen Messverfahren sind die Materialeigenschaften der historischen Gegenstände nicht nur 1- (Punktmessung) und 2-dimensional (Linearscan), sondern auch 3-dimensional (mapping) und tomographisch analysiert worden.

Kapitel 2 Historische Grundlagen

1 Medaille

1.1 Der Begriff der Medaille

Man bezeichnet Medaillen als münzförmige Stücke, durch eine Medaille soll das Andenken an eine bestimmte Begebenheiten oder Personen der Mit- und Nachwelt überliefert werden. Medaillen unterscheiden sich auch von den Denkmünzen, weil sie weder Geldzweck noch Geldeigenschaft besitzen. Sie sind aber keine Münzen, sondern in ihren edelsten Erscheinungen von keinerlei staatlichen Ermächtigungen abhängig und daher ein Ausdruck für das künstlerische Vermögen ihrer Zeit.

Die einen verbinden mit einer Medaille eine relativ untergeordnete Auszeichnung, und in der Tat schließen sich die Verdienstmedaillen in der historischen Ordenshierarchie zwar den Orden an, nehmen aber nach den verschiedenen Kreuzklassen die unterste Stufe ein. Für andere sind sie ein nicht genau definierbares Zwischenglied zwischen Kunstgewerbe und Geldstück. Die meist gebrauchte Definition beginnt auch mit einer Negativbesetzung: *„Die Medaille ist eine Münze, die nicht dem Geldverkehr dient, sondern vornehmlich den Zweck hat, beschaut zu werden...“*. Hatte der beste Kenner der Renaissancemedaille, Georg Habich (1868 – 1932), diese, seine Definition noch treffend um einen Teilsatz erweitert: *„Ein doppelseitiges Rundrelief, das in plastisch-bildlicher Form eine Person oder eine Begebenheit in dauerndem Material festhalten soll...“*, haben spätere Autoren gerade den für die Bewertung der Medaille entscheidenden Reliefbezug üblicherweise weggelassen und noch vielmehr die vermeintliche Münznähe hervorgehoben. Das konnte vor allem auf die numismatischen Lexika zutreffen, die die Definition der Medaille verkürzt und weitestgehend übereinstimmend als *„...metallenes, münzähnliches Erinnerungsstück ohne gesetzliche Zahlkraft“* beschreiben. Der Wiener Wissenschaftler Robert Göbl hat in einem für die Numismatik wichtigen Klassifizierungswerk die Medaille pointiert unter die pseudomonetären Formen

aufgenommen, deren Hauptcharakteristikum Münzverwandtschaft verschiedener Art und Grade sei. ^[1-3]

Der Königlich Preußische Münzwardein zu Hannover, E. Schlösser, beklagte schon vor mehr als hundert Jahren in einem Handbuch zur Münztechnik mit dem Bezug auf die Stempelschneidekunst, dass „...den Deutschen an allem Kunstsinn mangelte; man legte nur Werth auf Gold und Silber nach dem Gewichte, wie es freilich auch jetzt noch geschieht und immer geschehen wird, da nicht das Gepräge dem Gelde den Werth giebt, sondern die Menge des Metalls, woraus es geprägt worden ist.“ ^[4]

Beobachtet man heute die zahlreichen, kommerziell vertriebenen pseudomünzähnlichen Medaillen in poliertem Gold und Silber, die kaum den in den Annoncen verkündeten Kapitalzuwachs steigern, möchte man Schlösser Recht geben.

1.2 Medaillen in Europa seit dem 14. Jahrhundert

Die Medaillen sind Ergebnis der durch den Humanismus wiedererweckten Beschäftigung mit den Kunstresten des Altertums. Man kennt einzelne Stücke aus dem 14. Jahrhundert, und zwar geprägte oder getriebene Medaillen oberitalienischen Ursprunges mit dem Bild des Kaisers Heraklius (Abb. 2.1), die wahrscheinlich in den Niederlanden hergestellt wurden.



Abb. 2.1 Ein Medaillstück des Kaisers Heraklius. ^[5]

In die erste Hälfte des 15. Jahrhundert fallen die großen Gußmedaillen des Antonio Pisano (1455), er hat die Technik zur größten Vollendung gebracht. Während seiner

Karrierezeit verbreitete sich die Medaille ebenfalls nach Deutschland und Frankreich: „1449 ließ Johann Herzog von Cleve kurz nach seinem Herrschaftsantritt ein solches Schaustück gießen, und von 1451 ab benützte König Karl VII. von Frankreich geprägte Schaumünzen, um die Vertreibung der Engländer aus Frankreich zu verewigen“. In Deutschland fand die Medaillenkunst indessen erst größere Verbreitung, wenn man von einigen medaillenartigen Erzeugnissen der Tiroler Stempelschneider absieht, zu Anfang des 16. Jahrhunderts. In Deutschland wurde das Hauptgewicht besonders auf das Bildnis gelegt, so dass man auch von deutschen Contrefait-Medaillen spricht und der Medailleur zum „Konterfetter“ wurde. Die Verdeutschungen des Wortes Medaille ist bisher jedoch kaum geglückt. Die Ausdrücke „Scha- oder Denkmünze“ sind ungeeignet, weil die Medaillen eigentlich keine Münzen sind und es andererseits wahre „Denk- und Gedächtnismünzen“ mit Geldeigenschaft gibt. Noch besser geeignet zur Beschreibung sind die Zusammensetzungen mit Gepräge, Pfennig, Stück, also Schaupfennig, Denkpennig, Schaugepräge, Schaustück und soweit und sofort. Doch trifft auch dieser Ausdruck nicht immer zu, da man nicht so einfach von gegossenen oder getriebenen Schaugeprägungen sprechen kann. Der Ausdruck „Schaupfennig“ ist schon relativ alt. Er kommt schon im 16. Jahrhundert als deutsche Bezeichnung der Medaille vor. Ehr- oder Gnadenpfennige wurden damals Bildnismedaillen deutscher Fürsten und Fürstinnen genannt, die, in kostbarer Einfassung mit Schmelzwerk, Perlen oder Edelsteinen besetzt, als Zeichen hoher Gnade mit oder ohne goldene Kette, ähnlich wie heutzutage die Orden, verliehen wurden.^{16,71}

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, gibt auch gewöhnlich der Gegenstand der Medaille, deren Zweck oder deren Anlaß zu ihrer Herstellung den Einteilungsgrund an. Man spricht dabei „von Staats- und Privatmedaillen, von Personen- und Ortsmedaillen, von historischen und religiösen Medaillen, von Preis- und Spottmedaillen, Schulpfennigen“ usw.

Die von Ereignissen, Herrschern oder Privatpersonen in zeitlicher Abfolge berichtenden Medaillen werden trotz der Größe des Zeitraums, den sie umfasst haben, bei einheitlicher Ausstattung auch als Suitenmedaillen bezeichnet. Diese

künstlerischen Medaillenfolgen, die notwendigerweise manch erfundenes Bildnis bringen müssen, sind im Allgemeinen heutzutage weit weniger geschätzt, als noch vor 70 oder 80 Jahren. Sie sind im Kirchenstaat aufgekommen, wo es schon im 16. Jahrhundert eine große Galerie von Papstbildnissen, z. B. vom Heiligen Petrus in geprägten Medaillen gab. Laufer hat hierzu eine Suite von 254 Exemplaren angefertigt. Von Dassier gibt es eine Reihenfolge „berühmter Männer“, von Urbain die Herzoge von Lothringen, von Schega die Bayerischen Herzöge. Wermuth hat von 1694 – 1715 an einer Reihe römischer Kaiser gearbeitet.^[8]

2 Münzen

„Die Geldeigenschaft kann einem Gegenstand ohne Mitwirkung der Staatsgewalt schon durch den Verkehr erteilt werden, die Eigenschaft einer vollkommenen Münze kann jedoch einem Geldstück nur durch den Staat verliehen werden“.^[9]

Münzen sind die Metallstücke, die um als gesetzliches Zahlungsmittel zu dienen, im Namen und nach Vorschrift des Staates durch verschiedene mechanische Vorgänge eine vorgeschriebene Form erhalten haben und die Werte der Münzen müssen vom Staate verbürgt werden.

Der Münzwert beruht teils unmittelbar auf dem Metallinhalt des einzelnen Stückes, teils auf dem Staatskredit. Beide Faktoren kommen im Münzwert gewöhnlich nebeneinander zum Ausdruck, wenn gleichfalls in sehr verschiedenem Umfang.

Ein Münzstück kann den zu geschichtlicher Betrachtung neigenden Beschauer zu verschiedenen Untersuchungen anregen. Die Münze wird ihm als „Überbleibsel“ der Vergangenheit zunächst ein Zeugnis dieser, insofern also geschichtlichen Erkenntnisquelle überhaupt sein. Da die Herstellung der Münze jedoch durch Aufdrücken eines Gepräges – das bedeutet, einer bildlichen Darstellung im weiteren Sinne – auf ein Metallstück erfolgte und dieses dann als „Geld“ eine wirtschaftliche Aufgabe zu erfüllen hatte, ist die Münze insbesondere in Hinblick auf ihr Gepräge und ihren einstigen Zweck eine historische Erkenntnisquelle.

Die Lehre von den Münzen, gewöhnlich auch Numismatik genannt, stellt sich zur Aufgabe, die Münzen nach ihrem Äußeren zu beschreiben und sie nach ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung zu untersuchen und zu erforschen. Die Numismatik wurde früher, da sie sehr der Unterstützung durch Sammler bedarf, mehr als Spielerei angesehen und neben der Heraldik, Genealogie, Sphragistik, höchstens als Hilfswissenschaft der Geschichte gelten lassen. Die Numismatik ist heute bei der Erkundung der Geschichte des Geldes für die Lösung vieler Fragen geradezu unentbehrlich geworden. Sie hat daher eine selbstständige Stellung in der Gruppe der historischen Wissenschaften; sie erschließt uns Äußerungen menschlicher Tätigkeit politischen, künstlerischen und volkswirtschaftlichen Inhalts, die dem Gesamtbild menschlicher Zustände der Vergangenheit, nicht fehlen dürfen.^[10]

Die Münze konnte von den Forschern als geschichtliche Erkenntnisquelle je nach der formulierten Frage in verschiedener Weise benutzt werden, vor allem nach folgenden drei Richtungen:

- a) Die Gepräge der Münzen überliefern die Namen und Bilder von bestimmten Personen und Orten, sowie Staats- und Städtewappen. Münzen können daher ebenfalls als früheste Quellen der Staats- und Fürstengeschichte behandelt werden.
- b) Die künstlerische Ausführung macht die Münzen zu einer wichtigen Erkenntnisquelle der Kultur- und namentlich der Kunstgeschichte. Diese Betrachtungsart ist schon länger üblich für die Gepräge des Altertums, dagegen für Münzen des Mittelalters und der neueren Zeit bisher vernachlässigt worden.
- c) Es hält sich sowohl die Betrachtung vom staatengeschichtlichen als auch vom ästhetischen Standpunkt nur an die Außenseite der Münze und lässt die Aufgabe der Wirtschaftswissenschaft unberücksichtigt. Die Münzen sind jedoch auch Überbleibsel der wirtschaftlichen Zustände in der Vergangenheit, z. B. als Teil eines ehemaligen Münzsystems. Die Erforschung der Umstände, unter welchen das Stück seinerzeit in den Verkehr trat, der Größe seines Nennwerts, oder der Erschließung der Metallzusammensetzung, den es vor Einwirkung der

schädigenden Umstände des Umlaufs besaß oder besitzen sollte sind die Aufgaben, die der Lehre von den Münzen als ehemaligen Geldstücken zugekommen sind.^[11,12]

Die Lehre von den Münzen in dem oben angegebenen und beschriebenen Umfang fasst man unter dem Gesamtausdruck als Numismatik zusammen. Diese gliedert sich, je nachdem ob das Äußere oder das Wesen der Münzen zum Gegenstand geschichtlicher Betrachtung gemacht wird in

- a) die Münzkunde, die sich an die Erscheinungsform, an das äußere Bild der Münze hält und daher vorwiegend beschreibenden Inhalts ist;
- b) die Münzgeschichte, welche die Münze als gewesenes Geld, also nach ihrer volkswirtschaftlichen Seite betrachtet. Die Münzgeschichte erweitert sich ebenfalls zur Geldgeschichte, sofern sie sich nicht nur auf Münzen beschränkt, sondern auch die übrigen im Verkehr üblichen Geldformen sowie die Ersatzmittel des Geldes in Betracht zieht.

Die Numismatik zieht nicht nur die Münzen von aller Zeiten, sondern auch die Staaten und Völker in Betracht, sie lässt sich daher nach historischen, geographischen, politischen, künstlerischen und weiteren Gesichtspunkten einteilen. Da die Numismatik ihrem Wesen nach jedoch in das Gebiet der Geschichte gehört, so ist die Einteilung in unterschiedliche Forschungsgebiete, die gewisse Zeiträume umfassen, für die wissenschaftliche Behandlung derselben von besonderer Bedeutung. Über die Zeitpunkte, nach welchen die Trennung zu erfolgen hat, und die Zahl dieser Zeiträume herrscht unter den Forschern keine Übereinstimmung.

Manche befürworten die Gliederung der Numismatik in solche der alten, mittleren und der neueren Zeit; die Einteilung erscheint richtiger in antike und moderne Numismatik, wobei letztere noch in die Numismatik des Mittelalters, der neueren Zeit, und der Gegenwart unterschieden wird.

3 Rohstoffe für Münzen und Medaillen

3.1 Grundmaterialien für Münze und Medaille

Eine „richtige“ Münze oder Medaille hat gewohnheitsmäßig aus Metall bzw. Edelmetall zu bestehen. Metalle sind beständige Substanzen und versprechen daher einen beständigen Wert.

Die Betrachtung einer Münze auf ihren Wert ist vielfältig. Gemeinhin versteht man bei Gebrauchsmünzen darunter den Geldwert. Dieser wird in erster Linie vom echten Metallwert bestimmt, wenn auch der symbolische Wert als abstraktes, in sich aber wertloses Zahlungsmittel immer mehr in den Vordergrund tritt. Bei Sammlermünzen hingegen spielt aber nicht nur der Metallwert sondern zudem auch die relative Seltenheit eines Stücks eine wichtige Rolle.

Gold und Silber haben dabei zu allen Zeiten eine Wertschätzung genossen, die weit über den praktischen Aspekt ihrer Beständigkeit hinausging. Gold und Silber werden in vielen Kulturen und Geschichten mit Sonne und Mond in Verbindung gebracht, so dass man auch eine magische Qualität in ihrer Wertschätzung erkennen kann.

Diese Wertschätzung bringt es mit sich, dass schon kleine Stücke edler Metalle allerdings große Mengen an Handelsware bezahlen können. Bis in die Gegenwart wird in Innerasien gehacktes Silber noch als Zahlungsmittel verwendet. Der größte Teil des Silberbestandes der Welt ist in Form von Barren und Geschirr in asiatischen Haushalten gehortet, und die Sammlerleidenschaft mancher Zeitgenossen für Goldbarren ist ebenso bekannt.

Neben dem ehrbaren Metallverkäufer gibt es auch den, der die kostbaren Metalle nachahmt oder verfälscht. Der Anreiz zur Manipulation von Edelmetallen ist groß. Auch Kaiser, Könige und moderne Staaten sind ihm erlegen.

Aus der Möglichkeit von Materialverfälschungen resultiert das Bedürfnis nach einer Garantie für die Güte des Metalls, die konnte den fehlenden Sachverstand ersetzen. Besonders nützlich ist solch eine Garantie, wenn sie sich außer auf die Güte des Metalls auch noch auf das Gewicht erstreckt. Die historische Antwort auf dieses Bedürfnis war die Erfindung der Münze. Sie stammt wahrscheinlich von den frühen Königen in Kleinasien und datiert in das siebente Jahrhundert vor unserer

Zeitrechnung.

Besondere groß ist die Bedeutung der Münzen als historische Dokumente. Die Numismatik liefert der Geschichtsforschung und ihren Nachbarwissenschaften eine große Menge von Informationen, die aus anderen Quellen zum großen Teil nicht zugänglich wären. Der Beständigkeit des Münzmaterials verdanken wir es, dass die Namen von Menschen und Orten über die Zeiten bewahrt wurden. Neben Handelswert und Besitztrieb ist auch die menschliche Eitelkeit an der Informationsübertragung nicht unbeteiligt. Sie ist z. B. sowohl in der bildlichen Ausschmückung von Vorder- und Rückseiten der Münzen als auch in der gelegentlichen Angabe von Beamtennamen bezeugt.

Ein anderer und häufig behandelter Aspekt der Münzen ist ihre Rolle als Dokumente einer Technikgeschichte. *„Die Gewinnung der Metalle, ihre Mischung und Formung sind Teil der Geistesgeschichte der Menschheit, nämlich die Reaktion des innovativen Geistes auf Forderungen und Bedürfnisse des Zusammenlebens einer immer größeren Zahl von Individuen“*. Zur Geistesgeschichte gehört ebenfalls unbezweifelbar die Tatsache, dass die ungeheuerlichsten Grausamkeiten für die Gewinnung der Edelmetalle verübt wurden.^[13]

Für das Münzwesen ist die metallurgische Manipulation der Metalle, besonders die Prozesse von Reinigen und Legieren, von zentraler Wichtigkeit. Hier ist über die Jahrtausende ein gewaltiges empirisches Wissen entstanden, tradiert und immer wieder neu gefunden worden. Die Alchemie bis hin zu Böttcher in Meißen, dem Erfinder des Porzellans, hat hier ihre realen Wurzeln, während ein wissenschaftliches Verständnis dieser Prozesse allerdings erst in unserem Jahrhundert entwickelt wurde. Die Trennung von Silber und Gold geht wahrscheinlich auf das fünfte vorchristliche Jahrhundert zurück. Verfahren zur Gewinnung von Münzmetallen aus Erzen sind bereits seit mehr als 2000 Jahren in Gebrauch und wurden über viele Jahrhunderte nur wenig verändert.

Die Kunst des Legierens, also des Mischens von Metallen zur Erzielung irgendwelcher gewünschten Eigenschaften, ist noch viel älter. Die Bronzezeit trägt also schließlich ihren Namen nach einer zweckmäßig hergestellten Legierung.

3.2 Schmelzen und Erstarren reiner Metalle und einfacher Legierungen

Die Eigenschaften der Metalle und ihrer Mischungen bzw. Legierungen lassen sich am besten in Form graphischer Darstellungen vermitteln, sowie es in der wissenschaftlichen Metallurgie in Form von Schmelz- und Erstarrungsdiagrammen üblich ist.

Betrachten wir zunächst das Schmelzen und Erstarren eines reinen Metalls. Das Metall soll sich in einem feuerfesten, kleinen Gefäß, z. B. einem Tiegel, befinden, der in einem konstant brennenden Feuer erwärmt oder beispielsweise an der Luft abgekühlt werden kann, und der nicht schnell kaputt geht. Da sich im Inneren des reinen Metalls keine chemischen Vorgänge abspielen, sind nur zwei Größen (Variablen) graphisch darstellbar, nämlich die Temperatur, für die man konventionell die senkrechte Achse wählt, und die Zeit, die dann auf der verbleibenden waagerechten Achse dargestellt wird.

Bei genügend hoher Temperatur liegt eine homogene Flüssigkeit vor, die Schmelze. Wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, beginnt diese homogene Flüssigkeit langsam abzukühlen, wobei die Schmelze zunächst noch eine Weile flüssig bleibt (Abb. 2.2 Abschnitt a). Die Geschwindigkeit des Abkühlens hängt in diesem Zweig der Kurve von der Wärmeabfuhr an die Umgebung (z. B. Belüftung) ab.

Ist die Temperatur auf den Schmelzpunkt T_m abgesunken, beginnen sich die ersten Kristalle abzuscheiden. Dabei wird die Wärmemenge wieder frei, die man vorher zum Schmelzen einer entsprechenden Menge des Metalls aufgewendet hat. Diese jetzt frei werdende „Schmelzwärme“ verzögert die Abkühlung des Tiegels. Die Temperatur bleibt nun im Idealfall so lange konstant (die Kurve verläuft horizontal), wie noch Kristalle aus der Schmelze ausgeschieden werden können (Abb. 2.2 Abschnitt b). Wenn das Material schließlich vollständig erstarrt ist, beginnt die Temperatur wieder zu sinken; jetzt kühlt der feste Tiegelinhalt einfach weiter ab (Abb. 2.2 Abschnitt c).

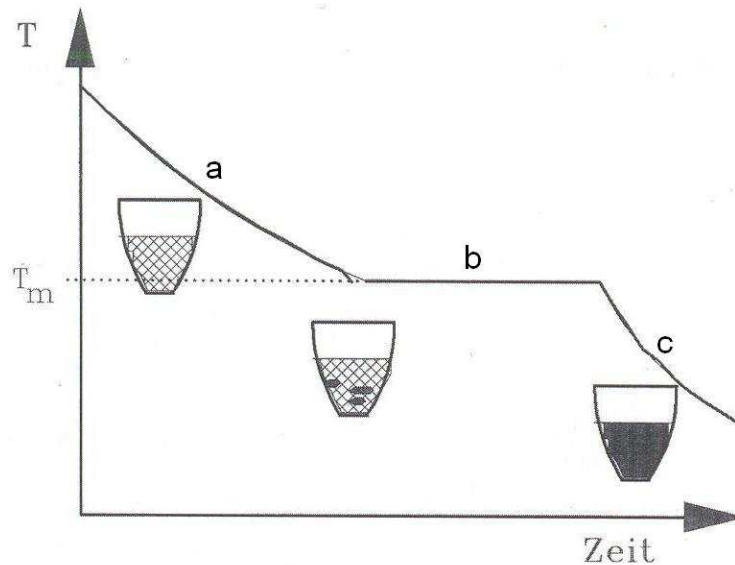


Abb. 2.2 Erstarren eines reinen Metalls. [15]

Die Kurve kann genau in der umgekehrten Richtung durchlaufen werden, wenn ein reines festes Metall erhitzt wird. Sie beschreibt dann das Schmelzen des Metalls. Die Geschwindigkeit des Schmelzens hängt bei gegebener Versuchsanordnung nur von der Wärmezufuhr ab. Wichtig ist, dass man bei gleichbleibender Wärmezufuhr bei der Temperatur T_m eine gewisse Zeit lang keinen Anstieg der Temperatur im Tiegel beobachtet. Dies ist der Zeitraum, in dem die zugeführte Wärme anstatt zur Erhöhung der Temperatur des Materials beizutragen, zum Aufschmelzen verwendet wird. Diesen Punkt bezeichnet man als „Haltepunkt“; die Temperatur während dieses Haltepunkts nennt man den Schmelzpunkt. [14-16]

4 Die Herstellung einer Medaille

„Was nun die Ausübung der Kunst selbst betrifft, so kommt hierbei alles auf eine richtige Zeichnung, gutes Modell und auf eine geübte und geschickte Hand zur Führung der hierfür nötigen Instrumente und Werkzeuge an...“ [17]

Die Medaille entsteht vornehmlich durch Prägung wie eine Münze oder durch Guß wie eine Skulptur. Das Prägeverfahren ermöglicht hohe Auflagen und somit eine

weite Verbreitung stets gleicher Exemplare. Kleine Auflagen, sogar Einzelstücke und individuelle Beschaffenheit der Oberfläche sind dagegen Merkmale und Vorzüge des Gusses.

Beide Techniken standen frühzeitig nebeneinander. Jede von ihnen hat ihre spezifischen Gestaltungsmöglichkeiten und Vorteile, aber auch ihre Grenzen und Nachteile, diese Faktoren sind für die technische und künstlerische Beurteilung sehr wichtig. Die Stempelschneide- und Prägekunst ist sehr alt und bei den Griechen schon vor etwa 2700 Jahren praktiziert worden.

Die ersten Arbeitsschritte sind für die Präge- wie für die Gußmedaille nahezu identisch und auf die Fertigung eines zumeist plastischen Entwurfs gerichtet. Wie die Modelle in der Vergangenheit aussahen und wie mit ihnen gearbeitet wurde, belegt am besten ein Zitat von Trattati Benvenuto Cellini, dem großen Bildhauer, Medailleur und theoretisierenden Praktiker des italienischen Cinquecento: *„Der Künstler wird zuerst aus weißem Wachs, in genauer Größe seiner Medaille, ein Flachrelief des Kopfes und der Kehrseite modellieren... Man nimmt reines weißes Wachs und mischt ihm die Hälfte Bleiweiß bei, das mit etwas feinem Terpentin gut gemahlen ist... Mit besonderen, hölzernen Modellierstäbchen bearbeitet man es auf einer Stein-, Bein- oder schwarzen Glasplatte. Nachher... formt man sein Modell in Gips ab.“*^[17]

Mühsam hatte der Medailleur das Prägebild in den noch ungehärteten Stahlstempel zu vertiefen. Das geschah mittels Spezialwerkzeugen, zu denen die verschiedensten Grabstichel, Meißel, Punzen und Hämmer gehörten. Cellini hat dazu geschrieben: *„Jetzt beginne mit dem Meißel in großer Sorgfalt zu arbeiten, indem du den Stahl aushebst, das Porträt nach dem Gipsnegativ formend, welches du nach deinem Wachsmo­dell abgegossen. Beachte beim Meißeln, dass du so wenig wie möglich stauchst, weil letzteres den Stahl härten würde, du ihn dadurch dann mit den Stichel­n nicht mehr gut schneiden könntest.“* Als Beispiel für seine Kunst führte Cellini eine Medaille für Papst Clemens VII. an, die sich auch bei Hergemöller, allerdings als Nachguss, findet (Abb. 2.3).^[18]



Abb. 2.3 Papst Clemens VII., das Volk mit Aaron und Moses in der Wüste, 1534 (B. Cellini).^[18]

Der Berliner Medailleur Raimund Faltz (1658 – 1703) schnitt im Jahre 1700 die Stempel zu einer Medaille auf die Erweiterung der Stadt Berlin für Kurfürst Friedrich III., der sich im Jahre darauf als Friedrich I. zum ersten „König in Preußen“ krönte. Der Rückseitenstempel mit Verletzungsspuren ist bis heute erhalten. (Abb. 2.4 a und b) Man kann gut den enormen Aufwand der Graviertechnik an diesem Stempel als ein Beispiel studieren. Die damaligen Stadtteile Dorotheenstadt, Friedrichstadt, Friedrichswerder, Cölln und Berlin mit dem Flußlauf der Spree und den Fortifikationen liegt unter der lateinischen Umschrift ORNANIT ET AUXIT, (Bedeutung: Er, der Kurfürst, schmückt und vergrößert sie), der ganze Stempel verdichtet topographiegerecht auf 66 mm.

Nach erfolgtem Stempelschnitt hatte das Prägemodell seine Funktion verloren. Der Eigenwert als Kunstwerk wurde zumeist gering erachtet. Nur selten gelangten Prägemodelle vor dem 19. Jahrhundert in eine Kunstkammer oder ein Münzkabinett, wo sie die Zeiten bis heute überdauert haben.^[18]

Nach dem Härten des Stempels durch Erhitzen und abschließendes Abschrecken in Wasser oder Ölen konnte eigentlich im Prinzip der Prägevorgang beginnen. Die glatten Oberflächen von Vorder- und Rückseitenstempel verformten durch hohen Druck den in einem Ring dazwischengeschobenen Rohling, so dass das Metall in die negativen Reliefformen des Stempels gedrückt wurde.



Abb. 2.4a

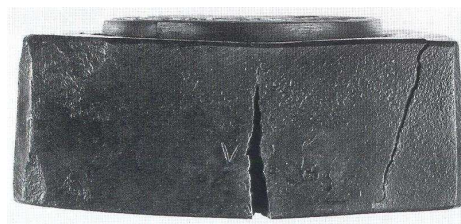


Abb. 2.4b

Abb. 2.4 Gravurfläche (a) und Seitenaussicht (b) zu einer Medaille auf die Erweiterung Berlins, 1700 (R. Faltz).^[19]

Das Prägen geschah zu Beginn des 16. Jahrhunderts noch mittels einfachen Hammerschlags. In Stolberg befindet sich ein bleiverglastes, farbiges Glasfenster von 1565 aus der Münzstätte Stolberg (Abb. 2.5). Die einzelnen Bilder zeigen verschiedene Arbeitsgänge in einer Münzstätte und sind überwiegend auf die Herstellung der Rohlinge konzentriert, wie das Gießen, das Aushämmern (Strecken) der Zaine, das Stückeln und Rundhämmern der Rohlinge. Das Prägen selbst wird rechts oben wiedergegeben. Ein Münzer holt mit dem Prägehammer kräftig zum Schlag auf den Oberstempel aus.

Die beschriebenen Prozeduren legen nahe, dass die Verletzungsgefahr eines Stempels durch fehlerhafte Gravuren und falsche Relieftiefen, durch unsachgemäßes Härten oder einfach durch Verkanten beim Schlag groß war. Risse und Abplatzungen sind sehr häufig zu beobachten, wie auch der Faltz'sche Stempel zeigt (Abb. 2.3b). Langwierige, Geduld und Erfahrung beanspruchende Arbeit konnte „mit einem Schlage“ vernichtet sein. Höhere Reliefkonturen forderten zudem mehrmaliges Schlagen. Dazu mußte der schon angeformte Rohling immer wieder durch Erhitzen weich gemacht werden, weil die Gefügeverdichtung eine weitere Verformung nicht zuließ. Erst danach konnte weiterer Druck ausgeübt werden. Schon ein minimales Versetzen des Stempels oder Vibration beim Schlagen reichte zu Ausbrüchen und

Kantenabplatzungen, oder der Ausbildung der sogenannten Doppelschläge, die eine Unschärfe des Prägebildes bewirkten. [20, 21]



Abb. 2.5 Bleiverglastes Fenster aus der Münze Stolberg mit Darstellung der Münzherstellung, 1565.

Mit der Erfindung und allmählichen Einführung des Spindelwerks (auch Stoßwerk, Anwurf oder Balancier genannt) im späten 16. Jahrhundert konnte die Prägetechnik vor allem für Medaillen durch gleichmäßigeren und höheren Druck qualitativ verbessert werden (Abb. 2.6 a und b). Das Münzkabinett der Staatlichen Galerie Halle besitzt Miniaturmodelle der wichtigsten Münzmaschinen, gefertigt für die Stolberger Münzstätte im Jahre 1763 (Abb. 2.7). Darunter befinden sich ein Spindelwerk zum Prägen großer Münzen und Medaillen, ein sogenanntes Taschenwerk, zwei Streck- (Walz-) Werke und drei Stanzmaschinen. ^[22]

Als Mitte des 19. Jahrhunderts die nach dem Prinzip des Pantographen arbeitende Reduziermaschine (Reliefkopiermaschine) überall in den Prägeanstalten Eingang fand, waren den maschinellen Stempeln nach einem Modell in mehrfacher Vergrößerung und somit der technischen Perfektion kaum noch Grenzen gesetzt. Die Arbeitsgänge sind im Prinzip bis heute unverändert. ^[23]

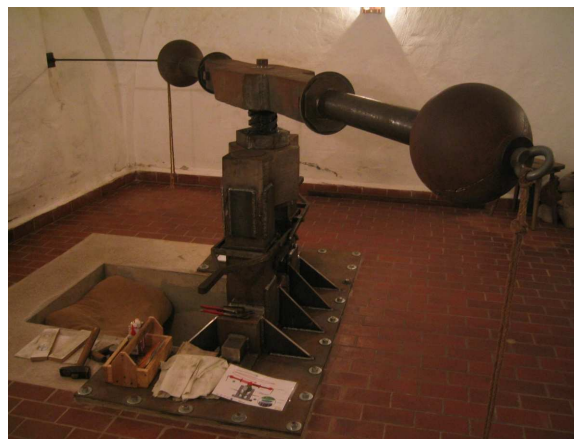


Abb. 2.6 a, b Spindelpressen (Balancier) aus der Münzstätte Stolberg, Mitte 18. Jh.
a: mittelgroßer Modell, b: großer Modell.

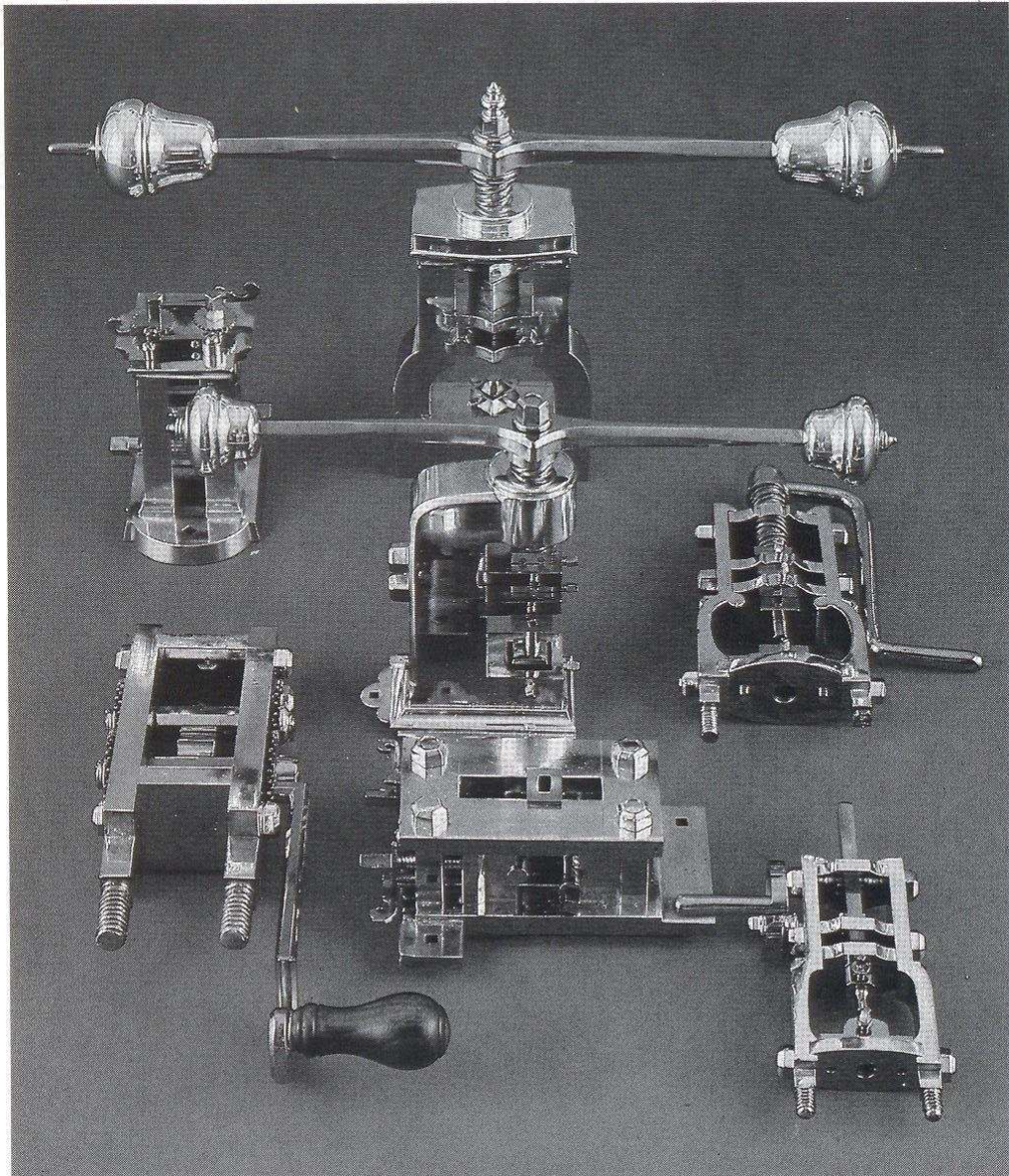


Abb. 2.7 Miniaturmodelle einer historischen Münzstätte, Staatliche Galerie Moritzburg Halle, Stolberg, 1763. ^[22]

Kapitel 3 Werkstoffe für Medaillenstempel

Werkstoffe, die zu Münz- oder Medaillenstempeln verarbeitet werden, müssen den hohen mechanischen Belastungen beim Prägevorgang standhalten. Andererseits müssen die Materialien aber auch mechanisch oder chemisch (Ätzen) behandelt werden können, um das Prägebild auf den Stempel übertragen zu können. Um die Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften und auftretenden Schadensbildern an den Prägestempeln fundiert erläutern zu können, sollen in diesem Kapitel die grundlegenden Eigenschaften von Metallen behandelt werden, die für Münz- und Medaillenstempel von Bedeutung sind.

1 Metallkunde

1.1 Vorkommen der Metalle

Metalle bilden unter den chemischen Elementen die größte Gruppe, sie sind etwa 70 unter den 88 natürlich vorkommenden Elementen.

Einige Metalle haben einen beachtlichen Anteil an den Erdmaterialien (Wasser, Luft und Erdmantel, siehe Abb. 3.1). Die wichtigen Strukturwerkstoffe, wie z. B. Eisen, Aluminium und Magnesium, sind darunter ebenfalls vertreten. ^[24]

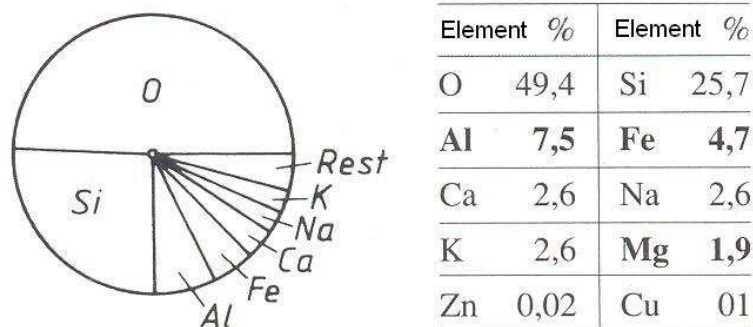


Abb. 3.1 Anteile der häufigsten Elemente an der Erdmaterie. ^[24]

Die mechanischen Eigenschaften sind für die Verwendung der Metalle als Werkstoffe besonders wichtig. Allerdings sind nicht alle Metalle für die heutzutage gestellten

technischen Anforderungen geeignet, nur ein kleiner Teil davon besitzt

- ausreichende Festigkeit, Zähigkeit und Eignung für wirtschaftliche Fertigungsgänge,
- ausreichende Korrosionsbeständigkeit bei normalen klimatischen Bedingungen, und evtl. höheren Anforderungen durch Seewasser oder Chemikalien.

Zu den wirtschaftlichen Anforderungen an Metalle gehören noch:

- ausreichendes Vorkommen,
- einfache Bearbeitung der Erze und ihre Reduktion zum Metall,
- mittlere Verarbeitungstemperaturen,
- Wiederverwendbarkeit aus den Abfallstoffen.

Metalle unterscheiden sich von anderen Werkstoffen, z. B. Polymeren oder Keramiken, durch eine Kombination von Eigenschaften.

Typische Metalleigenschaften sind:

- Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität,
- Reflektion von Licht an oxidfreien Flächen,
- Festigkeit und Duktilität (Fähigkeit, plastische Verformungen ohne Bruch zu ertragen),
- Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, Säuren und Salzlösungen.

Metalleigenschaften sind eine Folge der besonderen Struktur der Metallatome und der Metallbindung in Kristallgittern mit einfacher Struktur.^[25]

1.2 Metallische Bindung

Metalle befinden sich im Periodischen System der Elemente im linken Teil. Sie folgen jeweils auf ein Edelgas und beginnen eine neue Periode, das bedeutet, sie besitzen eine neue Elektronenschale mit größerem Abstand zum Kern.

Metallatome allein erreichen einen Zustand niedrigerer Energie wenn sie kleinste, regelmäßige Abstände zueinander einnehmen und ihre Valenzelektronen in die Zwischenräume abgeben, wo sie eine Art Elektronengas bilden. Der Zusammenhalt entsteht dann aus der Wechselwirkung zwischen Elektronengas und Atomrümpfen.

Die Kräfte werden dadurch im Gleichgewicht gehalten, dass die Atomrümpfe eine einfache, regelmäßige Anordnung bilden, das Metallgitter (Abb. 3.2).

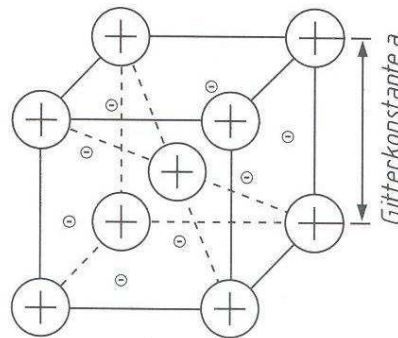


Abb. 3.2 Metallgitter aus Atomrümpfen und Elektronen. ^[24]

1.3 Metalleigenschaften

Metalle sind mehr oder weniger stark plastisch verformbar. Diese Eigenschaft ist für die weitere Verarbeitung der Werkstoffe sehr bedeutend und unterscheidet sie von anderen kristallinen Stoffen.

Die Schmelztemperaturen überstreichen einen großen Bereich je nach Größe der Bindungskräfte. Sie unterteilen sich für technische Metalle in niedrig-, hoch- und höchstschmelzende Temperaturen. Zwischen Schmelzpunkt und Wärmeausdehnung besteht ein Zusammenhang (Abb. 3.3). Hochschmelzende Metalle (große Bindungskräfte) haben die niedrigsten linearen Ausdehnungskoeffizienten α_l .

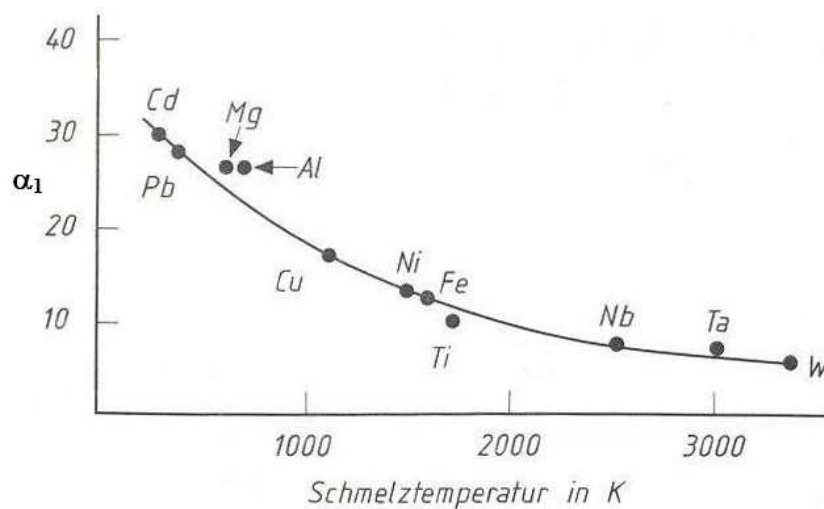


Abb. 3.3 Zusammenhang zwischen linearem Ausdehnungskoeffizient α_l und Schmelztemperatur T_m . ^[27]

Die Dichte ρ ist der Faktor für die Einteilung der Metalle in Leicht- und Schwermetalle. Die Dichte hängt von der molaren Masse des Metalles und seiner Gitterkonstanten (Volumen der E-Zelle) ab. ^[26-28]

1.4 Kristallstruktur der Metalle (Ideale Kristalle)

Unter einem Kristall versteht man im Allgemeinen einen frei gewachsenen, mineralischen Körper mit ebenen Flächen. Die äußere Regelmäßigkeit von Kristallen ist eine Auswirkung der inneren Fernordnung, die als Kristallgitter bezeichnet wird.

Kristallgitter bestehen aus Ionen, Atomen, oder Molekülen in regelmäßigen Abständen (gekennzeichnet durch die sogenannten Gitterkonstanten), die sich in drei Achsenrichtungen periodisch wiederholen.

Bei Metallen sind freigewachsene Kristalle selten. Man findet sie oft in den Lunkern großer Gussstücke gut ausgebildet (Abb. 3.4). Sie bilden dabei tannenzweigartige Formen, die sogenannten Tannenbaumkristalle oder Dendriten.

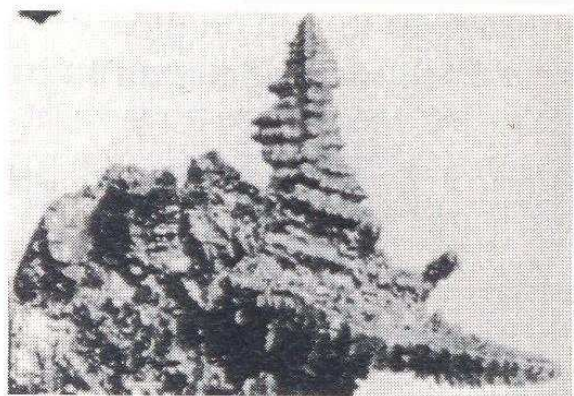


Abb. 3.4 Tannenbaumkristalle (Dendriten, besteht aus Fe mit C und Si) im Lunker eines Gussstückes. ^[28]

Bezüglich der Kristallsysteme werden die meisten Metalle in drei Unterarten eingeteilt: basis-, flächen- oder raumzentriert, mit Bausteinen mittig im Raum oder in den Flächen. Zahlenwerte für die häufigsten Metallgitter sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2 Kristallgitter wichtiger Metalle.

Gitter	KZ	PD	$a = f(r_{at})$	Metalle
kfz.	12	0,74	$4 r_{at} / \sqrt{2}$	Ag, Al, Au, β -Co, Cu, γ -Fe, Ni, Pb, Pt-Metalle
krz.	8	0,68	$4 r_{at} / \sqrt{3}$	Cr, α -Fe, Mo, Nb, Ta, β -Ti, V, W, β -Zr
hdP.	12	0,74	$2 r_{at}$	Be, Cd, α -Co, Ta, α -Ti, Zn, α -Zr

KZ Koordinationszahl; PD Packungsdichte; a Gitterkonstante; r_{at} Atomradius;
 kfz: kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur; krz: kubisch raumzentrierte Kristallstruktur;
 hdP: hexagonal dichteste Packung ^[28]

Abb. 3.5 stellt drei Kristallgitter dar, krz-, kfz-, und hdP-Kristallgitter.

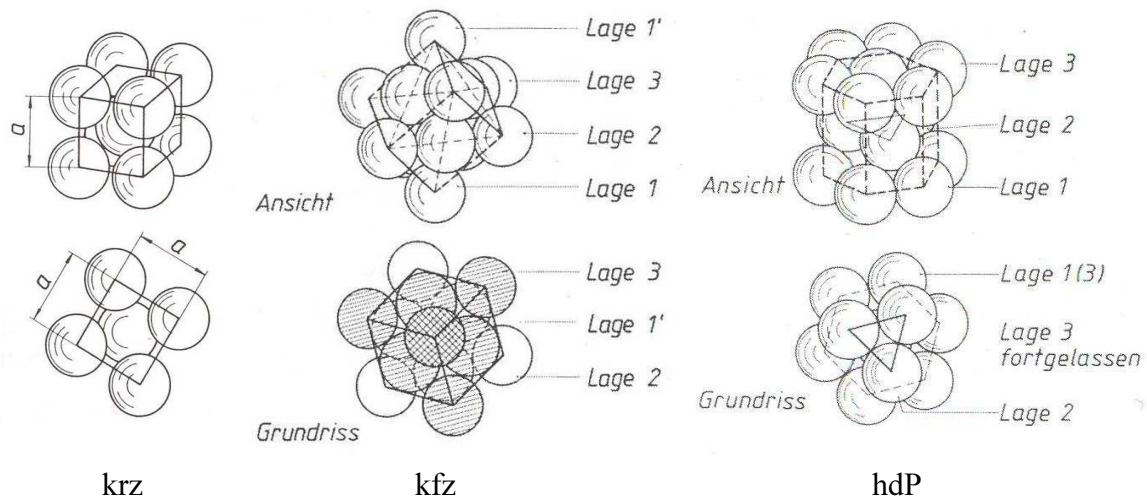


Abb. 3.5 Elementarzelle des krz-, kfz- und hdP-Gitters. ^[28]

Diese idealen Gitterstrukturen kommen in den Realkristallen nicht vor, da Realkristalle durch zahlreichen Baufehler oder Gitterstörungen gekennzeichnet sind. Diese Kristallfehler und ihre Auswirkungen sind sehr bedeutend für die Eigenschaften der metallischen Werkstoffe. ^[29]

Verformung

Eine wesentliche Eigenschaft der Metalle ist ihre Verformbarkeit, die in plastische und elastische Verformung unterteilt werden kann. Wenn sich bei Belastungen ein Bauteil so verformt, dass die Verformung bei Entlastung wieder zurückgeht, wird dies als elastische Verformung bezeichnet. Bleibt dagegen die Verformung bei Entlastung wird dies als plastische Verformung bezeichnet. Für Medaillenstempel sind die beiden

Verformbarkeiten der metallischen Werkstoffe sehr wichtig. Abb. 3.6 zeigt diesen Vorgang schematisch an zwei Atomschichten.



Abb. 3.6 Elastische und plastische Verformung (schematisch).^[24]

Bei größeren plastischen Verformungen gleiten Kugelschichten unter der Wirkung der Schubspannungen aneinander vorbei (Abb. 3.6 c). Im unverformten Zustand ist die Oberfläche eben (Abb. 3.6 a). Die äußeren Kräfte F verformen die Kristallite so, dass sie länger und dünner werden (Abb. 3.6 b).

Die verschobenen Atomschichten ergeben an der Oberfläche Stufen mit parallelen Linien (Gleitlinien, Abb. 3.7).

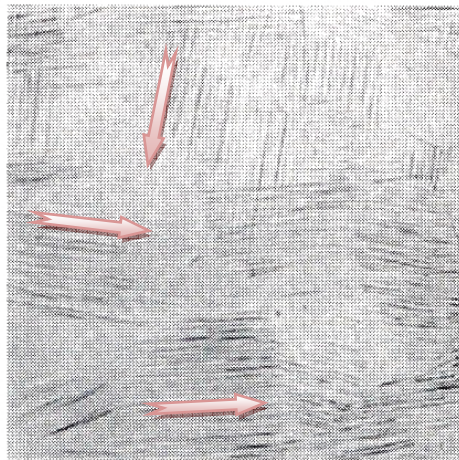


Abb. 3.7 Gleitlinien an der Oberfläche eines verformten Metalls (Pfeile).^[28]

Eine steigende Verformung eines Metalls erfordert immer größere Kräfte, seine Härte nimmt zu, wobei die innere Reibung des Materials ansteigt. Wenn am Ende alle Gleitmöglichkeiten ausgenutzt sind, wird das Material verformt, es bilden sich Risse und es kommt zum Bruch. Für das Material der Medaillenstempel ist die Gleitmöglichkeit des metallischen Werkstoffs sehr wichtig. Je mehr Gleitmöglichkeiten im Werkstoff vorhanden sind, desto länger hält der Stempel durch

und umso robuster ist er. ^[29,30]

Kaltverfestigung

Eine Verfestigung durch Kaltumformen wird als Kaltverfestigung bezeichnet und entsteht durch den Anstieg von Härte und Festigkeit beim Kaltumformen. Dabei sinkt aber die restliche Kaltumformbarkeit, der Werkstoff wird spröder als vorher. Sie tritt nur bei Metallen mit höheren Schmelzpunkten auf, z. B. Eisen.

Mit steigender Festigkeit sinkt die Dehnbarkeit stark ab, aber mit einem Rückglühen, auch bezeichnet als Kristallerholung, wird die Duktilität wieder verbessert. ^[31]

1.5 Kristallfehler

Reale Metalle bestehen aus Kristalliten mit Kristallfehlern, die zu Gitterverzerrungen führen können. Alle Gitterfehler erhöhen die Kristallenergie.

Gitterfehler entstehen bei der Kristallisation durch die ständigen Schwingungen der Atome, Energiezufuhr durch Verformungsarbeit oder energiereiche Strahlen. Sie werden nach der Ausdehnung der Fehler in ein-, zwei, oder dreidimensionale Fehler eingeteilt. Abb. 3.8 a, b und c stellen die dreistufigen Fehler im Kristallgitter dar.

In Abb. 3.8 a werden vier Punkt-Gitterfehler dargestellt, eine Leerstelle (1), ein Atom auf einem Zwischengitterplatz (2), ein ausgetauschtes Atom (3) und ein eingelagertes Atom auf einem Zwischengitterplatz (4). In Abb. 3.8 b stellt Flächenförmige Fehler dar, dies sind Korngrenzen, die Bereiche zwischen den Kristallkörnern eines vielkristallinen Metalls mit ungleich gerichteten Kristallachsen. Abb. 3.8 c stellt den dreidimensionalen Fehler dar. Dies sind kleinste Körper mit anderer Struktur als die umgebende Matrix. Sie bleiben als Verunreinigungen beim Erschmelzen zurück oder werden gezielt durch die Behandlungsverfahren zur Eigenschaftsänderung eingebaut.

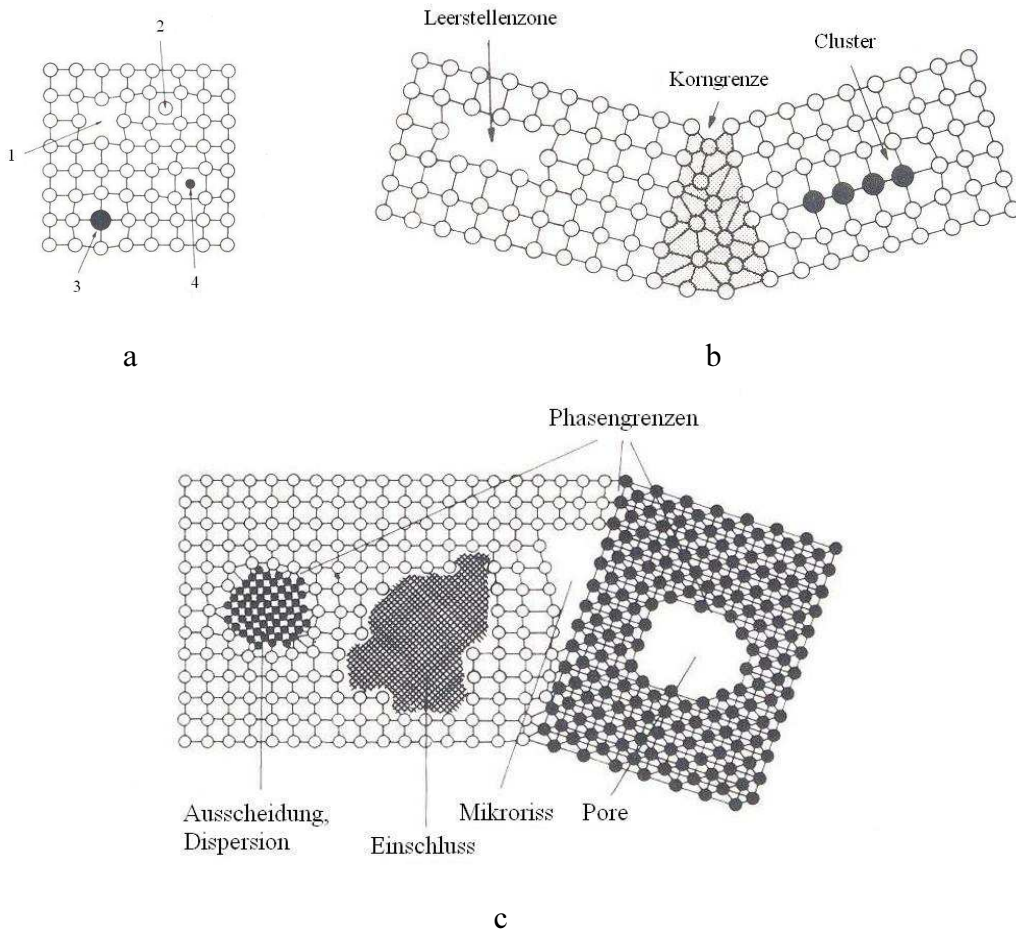


Abb. 3.8 ein- (Punkt), zwei- (Flächen), dreidimensionaler (Volumen) Gitterfehler. ^[28]

2 Materialien zur Herstellung von Münz- und Medaillenstempeln

2.1 Gusseisen

Der Begriff Gusswerkstoffe kommt aus dem Formgebungsverfahren. Der Werkstoff wird im flüssigen Zustand (Schmelze) in Formen vergossen. Das Werkstück erhält bei der Erstarrung die so vorgegebene äußere Gestalt, die im Allgemeinen nur noch mittels spanender Bearbeitungsverfahren weiter verändert werden kann.

Die Bedeutung der Gusswerkstoffe beruht neben den spezifischen guten Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe, z. B. gute Korrosionsbeständigkeit und hohes Dämpfungsvermögen, im Wesentlichen auf der Freizügigkeit bei der Gestaltung von Bauteilen, die von keinem anderen Fertigungsverfahren erreicht wird.

Die Zusammensetzung der Schmelze und die Abkühlbedingungen beim Erstarren bestimmen zusammen die Gefügeausbildung im festen Zustand und damit im

Wesentlichen auch die mechanischen Eigenschaften der Gusswerkstoffe auf Eisenbasis.

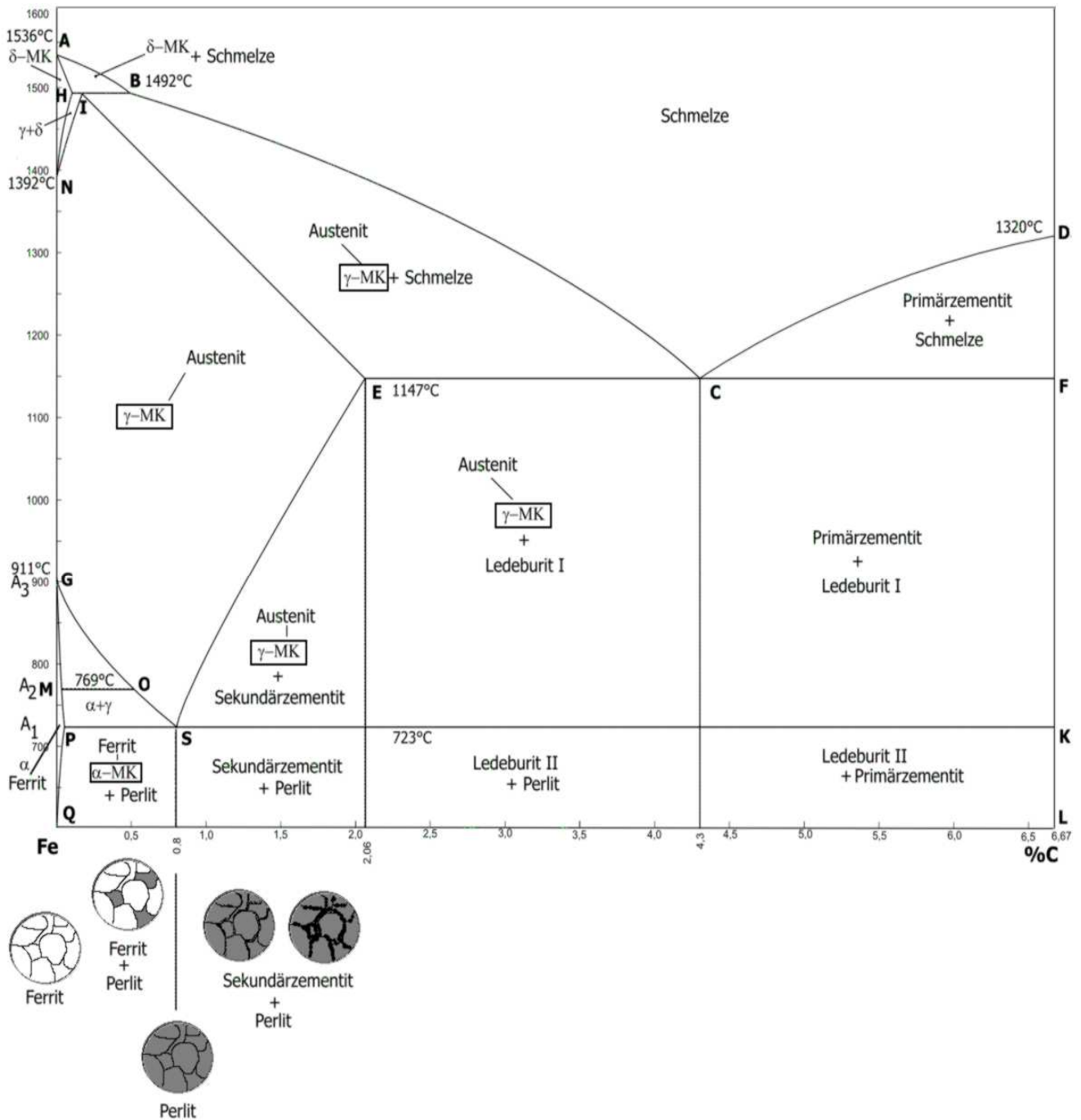


Abb. 3.9 Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm für stabile (Fe-C) und metastabile (Fe-Fe₃C) Ausbildung des Kohlenstoffs

δ-Ferrit (Delta-Ferrit): kubisch raumzentrierte Kristallstruktur; *γ-Mischkristalle* (Austenit): kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur; *α-Ferrit* (Alpha-Ferrit): kubisch raumzentrierte Kristallstruktur; Liquiduslinie: A-B-C-D, Soliduslinie: A-H-I-E-C-F, Eutektikale: E-C-F, Eutektoide: P-S-K, Peritektikale: H-I-B. ^[33]

Das wichtigste Legierungselement der Eisenwerkstoffe ist Kohlenstoff. Die Temperatur- und konzentrationsabhängigen Zustandsformen der Kohlenstoffphasen im Gleichgewichtszustand sind näherungsweise dem Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm (Abb. 3.9) zu entnehmen. ^[32]

Der Linienzug *ABCD* stellt die Liquiduslinie dar, oberhalb dieser ist die Legierung flüssig, der Linienzug *AHIECF* entspricht der Soliduslinie, unterhalb der die Legierung komplett erstarrt ist. In dem Temperaturintervall zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur hat die Legierung eine breiige Konsistenz und besteht aus Restschmelze, δ -Eisen, γ -Eisen und Zementit (Fe_3C) in wechselnden Konzentrationen und Mengenverhältnissen. Wird bei der Abkühlung der Legierung die Liquiduslinie unterschritten, so beginnt die Primärkristallisation aus der Schmelze.

Aufgrund der verschiedenen allotropen Modifikationen des Eisens bilden sich je nach Kohlenstoffgehalt verschiedene Phasen. Das Eisen bildet verschiedene Einlagerungsmischkristalle δ -, γ - und α -Mischkristalle mit verschiedenen Löslichkeiten für Kohlenstoff. Die Gründe für das unterschiedliche Lösungsvermögen der einzelnen Mischkristalle sind die verschiedenen Raumgitter und Gitterkonstanten. Die metallografischen Bezeichnungen der Mischkristalle lauten δ -Ferrit, Austenit für γ -Mischkristalle und Ferrit für α -Mischkristalle.

Bis zu einem Gehalt von maximal 2% ist der Kohlenstoff bei metastabiler Erstarrung in der intermediären Phase Fe_3C (Zementit) gebunden, soweit er nicht im Mischkristall des Eisens (Austenit, Ferrit) gelöst wird. Eisenwerkstoffe dieser Zusammensetzung sind sowohl warm- als auch kaltumformbar, und dieser Umformungsprozess ist bei niedrigem Kohlenstoffgehalt besser als bei hohem. Werden derart verformbare Werkstoffe gießtechnisch verarbeitet, dann spricht man von Stahlguss.

Eisenwerkstoffe mit einem Kohlenstoffgehalt über 2% werden im Normalfall nicht mehr geschmiedet. Die Formgebung erfolgt üblicherweise durch Gießen. Diese Werkstoffgruppe wird unter dem allgemeinen Oberbegriff Gusseisen zusammengefasst. Bei beschleunigter Abkühlung aus der Schmelze erstarrt Gusseisen ebenfalls nach dem metastabilen System, d. h., der Kohlenstoff ist im Zementit gebunden. Nach

der hell schimmernden Bruchfläche heißen diese Sorten weißes Gusseisen.

Durch eine nachträgliche Glühbehandlung der fertigen Gussteile kann ein Zerfall der harten Zementitphase herbeigeführt werden, wobei der nicht mehr gebundene Kohlenstoff als Grafit in ferritischer oder perlitischer Matrix eingelagert ist. Ein derart behandelte weißer Guss zeichnet sich durch eine wesentlich erhöhte Zähigkeit und stark verbesserte Bearbeitbarkeit aus und ist als Temperrohuss bekannt geworden. Wird der Temperrohuss in oxidierender Atmosphäre geglüht, erhält man Temperguss mit weißem Bruchgefüge, den so genannten weißen Temperguss.

Zu einer Ausscheidung des Kohlenstoffs in elementarer Form kommt es auch bei sehr langsamer Abkühlung kohlenstoffreicher Schmelzen, die Erstarrung erfolgt dann nach dem stabilen System. Durch die in der Eisenmatrix eingelagerten Grafitbereiche erscheint die Bruchfläche dunkel, was zu der Bezeichnung graues Gusseisen geführt hat. Grauguss kann wegen der ausgebildeten Grafit Einschlüsse Zugbeanspruchungen nur begrenzt aufnehmen und ist außerdem nur wenig verformungsfähig. Dagegen lässt sich Grauguss sehr gut zerspanen und besitzt hervorragende Dämpfungs- und Gleiteigenschaften.

Graues Gusseisen wird nach der Form der Grafitbereiche im Gefüge weiter unterteilt in

- Gusseisen mit Lamellengrafit (lamellenförmig ausgebildeter Grafit),
- Gusseisen mit Kugelgrafit (globulitisch vorliegender Grafit),
- Gusseisen mit Vermiculargrafit (würmchenförmig vorliegender Grafit).^[34]

Gusseisen enthält über 2% Kohlenstoff und ist ohne Nachbehandlung nicht schmiedbar. Die meisten Gusseisensorten liegen also nahe bei der eutektischen Zusammensetzung des Fe-C-Systems, enthalten 2% - 5% Kohlenstoff. Entsprechend niedrig sind die Schmelztemperaturen von etwa 1250°C bis 1150°C. Die Schmelze ist dünnflüssig und zeichnet sich durch sehr gutes Formfüllungsvermögen aus. Die Dichte von Gusseisen liegt zwischen 7,2 g/cm³ und 7,4 g/cm³.

Unlegierter Hartguss enthält bei etwas verringertem Kohlenstoffgehalt um 3% nur wenig Silicium (0,5% bis 1,5%), dafür aber bis 1,2% Mangan, das die Carbiddbildung

begünstigt. Wegen des hohen Zementitanteils im Gefüge ist weiß erstarrtes Gusseisen sehr hart, daher verschleißfest. Hartguss ist deshalb für Bauteile gut geeignet, die bei hohem Druck auf Reibung beansprucht werden. Allerdings ist die Anwendbarkeit durch die schwierige Bearbeitbarkeit stark eingeschränkt.

Größere Bedeutung hat dagegen der Schalenhartguss, bei dem die Abkühlung so gesteuert wird, dass die Randschicht weiß erstarrt, im Kern jedoch wegen der verzögerten Abkühlung der Kohlenstoff zumindest teilweise als Grafit vorliegt. Die beschleunigte Abkühlung der Oberfläche kann erzwungen werden, indem Schreckplatten in die Form eingelegt werden, die einen raschen Wärmeentzug bewirken. Derartige Gussteile weisen eine harte, verschleißfeste Oberfläche bei verbesserter Zähigkeit im Kern auf und können daher Stoß- und Schlagbeanspruchungen in höherem Maße auffangen. Weitere Anwendungsbeispiele sind Stempel (Medaillen- und Münzstempel), Eisenbahnräder und Ziehringe, deren Vorderseite abriebfest, deren Rückseite jedoch wegen der Einpassmöglichkeit bearbeitbar sein muss. ^[35]

2.2 Stähle

Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, die mit Kohlenstoffgehalt weniger als 2%, werden als Stähle bezeichnet, sie sind schmiedbar ohne weitere Nachbehandlung. Werkstoffe mit Kohlenstoffgehalt mehr als 2%, sind in der Regel so spröde, dass daraus herzustellende Bauteile nur durch Gießen und spanabhebende Verfahren ihre Form erhalten können. Stahl ist zäh, immer warm umformbar und bei niedrigem Kohlenstoffgehalt auch kalt umformbar. Durch Wärmebehandlung (Härten und Vergüten) lässt sich seine Festigkeit erheblich vergrößern, allerdings nimmt seine Verformbarkeit dabei ab. Den Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und Materialeigenschaften von Stahl und Gusseisen zeigt Abb. 3.10.

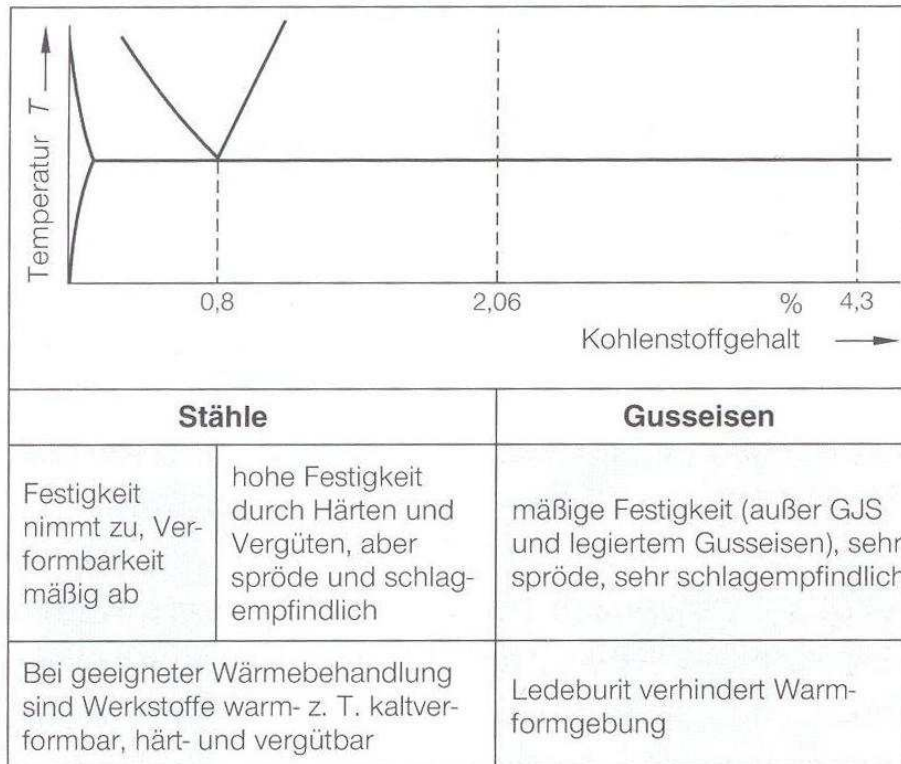


Abb. 3.10 Einteilung der Fe-C-Legierungen (schematisch). [29]

2.2.1 Wärmebehandlung der Stähle

Die Eisenwerkstoffe nehmen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche kristalline Zustände ein, deren Eigenschaften zum Teil erheblich voneinander abweichen. Beschleunigtes Abkühlen von der Austenitisierungstemperatur führt zu Unterkühlungserscheinungen. Die Eigenschaften der Umwandlungsprodukte hängen stark von der Umwandlungstemperatur und den Diffusionsmöglichkeiten ab.

Die Wärmebehandlung ist ein Verfahren oder eine Kombination von mehreren Verfahren, bei denen ein Werkstück im festen Zustand Temperaturänderungen unterworfen wird, um bestimmte Werkstoffeigenschaften zu erzielen. Dabei kann durch die Umgebung eine Änderung der chemischen Zusammensetzung erfolgen.

Die Änderung der Eigenschaften erfolgt mit dem Ziel

- die spangebende Bearbeitbarkeit zu verbessern durch z. B. Weichglühen, Grobkornglühen,
- Eigenspannungen zu beseitigen durch z. B. Spannungsarmglühen,

- Seigerungen zu beseitigen oder zu verringern durch z. B. Diffusionsglühen,
- die Festigkeit zu erhöhen oder zu verringern durch z. B. Härten, Normalglühen, Weichglühen,
- die Korngröße zu ändern durch z. B. Normalglühen, Rekristallisationsglühen, Grobkornglühen,
- die Auswirkung der Kaltverformung zu beseitigen durch z. B. Normalglühen, Rekristallisationsglühen,
- bestimmte Gefügestände zu erzeugen durch z. B. Normalglühen, Weichglühen, Härten.

Die Verfahren der Wärmebehandlung können sich in die Hauptgruppen Glühen und Härten eingeteilt werden.

Glühbehandlungen verändern das Gefüge in Richtung eines dem Gleichgewicht näheren Zustandes, damit die Abkühlung erfolgt langsam, während beim Härten wird der Austenit mit Mindestabkühlgeschwindigkeit so schnell abgekühlt, dass das Ungleichgewichtsgefüge Martensit entsteht.

2.2.2 Temperaturführung

Jede Wärmebehandlung besteht aus drei Schritten, dem Erwärmen auf Solltemperatur, dem Halten der Temperatur und zum Schluss dem Abkühlen. Den schematischen Ablauf einer Wärmebehandlung zeigt Abb. 3.11.

Das Erwärmen auf Solltemperatur kann durch Wärmetübertragung erfolgen. Die Erwärmung des Kernes kann nur durch Wärmeleitung erfolgen, das bedeutet, das Werkstückinnere wird später auf die Solltemperatur erwärmt als die Oberfläche. Wesentlich höhere Aufheizgeschwindigkeiten sind möglich, wenn die Wärme im Werkstück erzeugt wird. Der Temperaturunterschied zwischen Kern und Rand nimmt zu mit

- höherer Aufheizgeschwindigkeit,
- zunehmenden Werkstückabmessungen,
- abnehmender thermischer Leitfähigkeit des Werkstoffs.

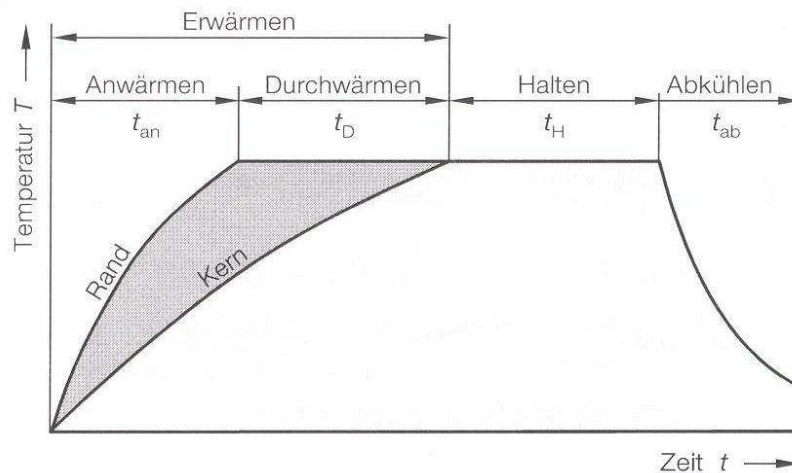


Abb. 3.11 Schematische Darstellung der Temperaturführung beim Wärmebehandeln. ^[36]

Das Werkstück aus wirtschaftlichen Gründen wird möglichst schnell erwärmt. Dem steht aber die bei schneller Erwärmung hervorgerufene stark erhöhte Verzugs- und Rissgefahr gegenüber, die durch die großen Temperaturunterschiede zwischen Rand und Kern entsteht. Bei vielen Wärmebehandlungsvorgängen entstehen beim Erwärmen und Abkühlen Phasenänderungen, die ebenfalls Riss begünstigend wirken können.

Die Haltedauer t_H muss vor allem bei Wärmebehandlungen ausreichend lang gewählt werden, bei denen die Solltemperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur liegt. Wie beim Erwärmen von außen ergeben sich auch beim Abkühlen physikalisch begründete Abkühlgeschwindigkeiten, die nicht überschritten werden können. Das Abkühlen kann ebenfalls nur durch Wärmeleitung erfolgen, d. h., die maximal mögliche Wärmeabfuhr ist durch die Wanddicke und die Wärmeleitfähigkeit begrenzt. Die Abkühlung darf dabei nur so schnell erfolgen, dass die dann entstehenden Temperaturdifferenzen Rand/Kern nicht zu unzulässigem Verzug oder zur Rissbildung führen. Bei gleichzeitig entstehenden Umwandlungsspannungen, insbesondere bei der Martensitbildung, muss der Temperaturverlauf so geregelt werden, dass die größten thermischen Spannungen möglichst nicht bei der Temperatur der Phasenumwandlung auftreten.

2.2.3 Härten (Nichtgleichgewichtszustände)

Zur Bildung der Gefügebestandteile Fe-Fe₃C sind für die notwendigen Diffusionsvorgänge ausreichend lange Zeiten erforderlich. Zum Einstellen des Gleichgewichtsgefüges bei der Umwandlung vom γ -Zustand in den α -Zustand kommt es daher bei technischen Fe-C-Legierungen wegen der höheren Abkühlgeschwindigkeit praktisch nie. Es entstehen Unterkühlungserscheinungen, d.h. die Umwandlung erfolgt bei tieferen als den Gleichgewichtstemperaturen. Die Eigenschaften der entstehenden Gefüge hängen entscheidend von der Höhe der Umwandlungstemperatur, also von der Diffusion des Kohlenstoffs (und der Legierungselemente) ab. Die Beweglichkeit der Kohlenstoffatome wird mit abnehmender Temperatur geringer, d. h., es werden sich vorwiegend Form, Größe und Verteilung der Carbide (Fe₃C) ändern. Legierungselemente beeinflussen die Diffusion des Kohlenstoffs und die für die Ferritbildung notwendige Selbstdiffusion des Eisens. Sie beeinflussen also ebenfalls die Umwandlungstemperatur und die Umwandlungszeit und damit die Eigenschaften des Umwandlungsgefüges.

Abb. 3.12 stellt die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen bei einem unlegierten Stahl mit etwa 0,5 % C in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit dar.

Grundsätzlich kann der unterkühlte Austenit in drei Temperaturbereichen umwandeln, wobei es wegen der unterschiedlichen Diffusionsbedingungen zu sehr unterschiedlichen Gefügeausbildungen kommt (Abb. 3.12):

- Perlitstufe,
- Bainitstufe,
- Martensitstufe.

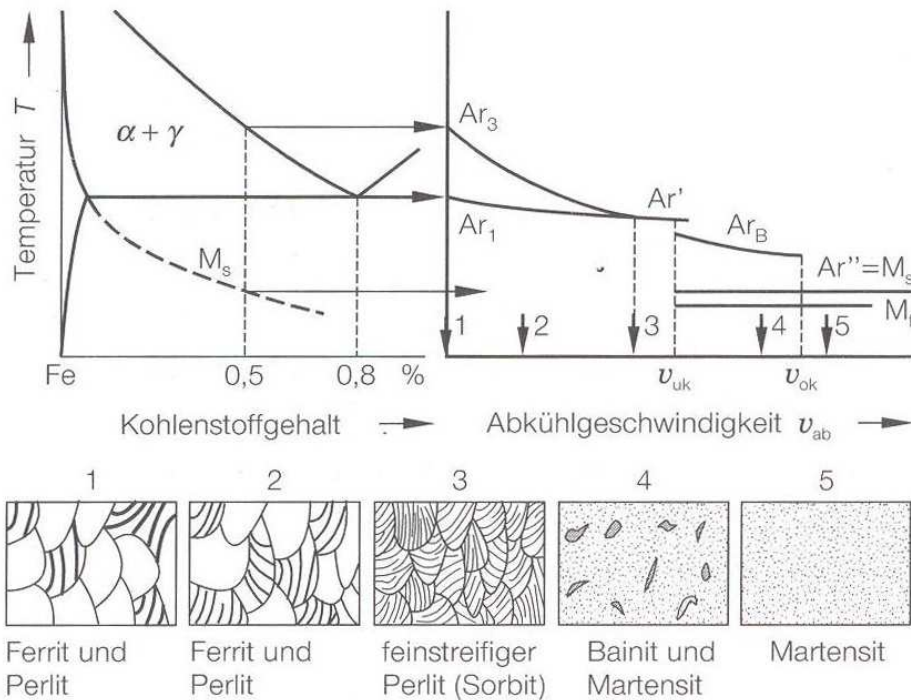


Abb. 3.12 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Lage der Umwandlungspunkte ($\gamma \rightarrow \alpha$) eines unlegierten Stahles (0,5% C).

Ar_1 : Linie P-S-K (Eutektoide), bei 723 °C zerfällt der Austenit zu Perlit, bei $C > 0,01$ %; Ar_2 : bezeichnet den Verlust des Ferromagnetismus von Ferrit bei einer Erwärmung über 768 °C (Curiepunkt); Ar_3 : Linie G-O-S, wird bei der Abkühlung diese Linie unterschritten bilden sich C-arme α -Mischkristalle (Ferrit), der freiwerdende Kohlenstoff reichert sich im Austenit an, bis dieser bei 723 °C die eutektoide Konzentration erreicht hat; Ar' : Schnittpunkt der Ar_1 - und Ar_3 -Linie; Ar_B : Temperaturbereich zwischen der Perlit- und der Martensitstufe; M_s : Martensit Starttemperatur; M_f : Martensit Endtemperatur. ^[36]

Ar_3 wird mit steigender Abkühlgeschwindigkeit stärker abgesenkt als Ar_1 , so dass ab Ar' (Schnittpunkt der Ar_3 - und Ar_1 -Linie) der unterkühlte Austenit direkt in einen sehr feinstreifigen Perlit umgewandelt wird.

Bei weiter erhöhter Abkühlgeschwindigkeit wandelt sich der Austenit nicht mehr vollständig in die Perlitstufe um. Nach Unterschreiten der Ar_B -Temperatur zerfällt ein Teil des Austenits in das Bainit genannte Gefüge. Der restliche stark unterkühlte Austenit wandelt sich bei sehr tiefen Temperaturen ($Ar'' = M_s$) in Martensit um. Die Martensitbildung ist bei M_f beendet. Der Martensit tritt erstmals nach Überschreiten einer von der Werkstoffzusammensetzung abhängigen unteren kritischen Abkühlgeschwindigkeit (v_{uk}) gemeinsam mit Perlit und Bainit auf. Oberhalb der

oberen kritischen Abkühlgeschwindigkeit (v_{ok}) besteht das Gefüge nur noch aus Martensit.

Die Veränderungen der Umwandlungstemperaturen aller Fe-C-Legierungen erfolgen bei beschleunigter Abkühlung auf diese Weise.

Schon bei sehr geringen Abkühlgeschwindigkeiten (1 K/s) wird der Perlitpunkt aufgespalten (S' und S''), d. h. der Existenzbereich des reinen Perlits entsprechend vergrößert. Ebenso wird mit stärkerer Abkühlung die voreutektoide Zementitausscheidung (ab 15 K/s) völlig, die voreutektoide Ferritausscheidung nur bei Stählen mit mehr als etwa 0,25% C-Gehalt unterdrückt. Dies gilt in der angegebenen Form nur für reine Fe-C-Legierungen.^[37]

2.2.4 Härteverfahren

Härten ist eine Wärmebehandlung, bei der ein Eisenwerkstoff zunächst austenitisiert und dann so abgekühlt wird, dass eine Härtesteigerung durch die völlige oder teilweise Umwandlung des Austenits zu Martensit und gegebenenfalls Bainit erfolgt. Die Fähigkeit eines Stahles, in Martensit und Bainit umzuwandeln, wird als Härbarkeit bezeichnet. Diese wird durch die Aufhärbarkeit und den Härteverlauf gekennzeichnet.

Die Aufhärbarkeit ist die unter idealen Bedingungen höchste Härte eines Werkstoffes. Sie ist in erster Linie vom Kohlenstoffgehalt des Stahles, nicht aber von der Art und Menge der Legierungselemente abhängig. Der Härteverlauf (auch Einhärbarkeit) wird gekennzeichnet durch die in einem bestimmten Querschnitt erreichbare Einhärtungstiefe. Sie ist die Breite der Randschicht eines gehärteten Werkstückes, bis zu der eine bestimmte Härte vorhanden ist. Die Einhärbarkeit wird entscheidend durch Legierungselemente, weniger stark durch den Kohlenstoff beeinflusst (Abb. 3.13).

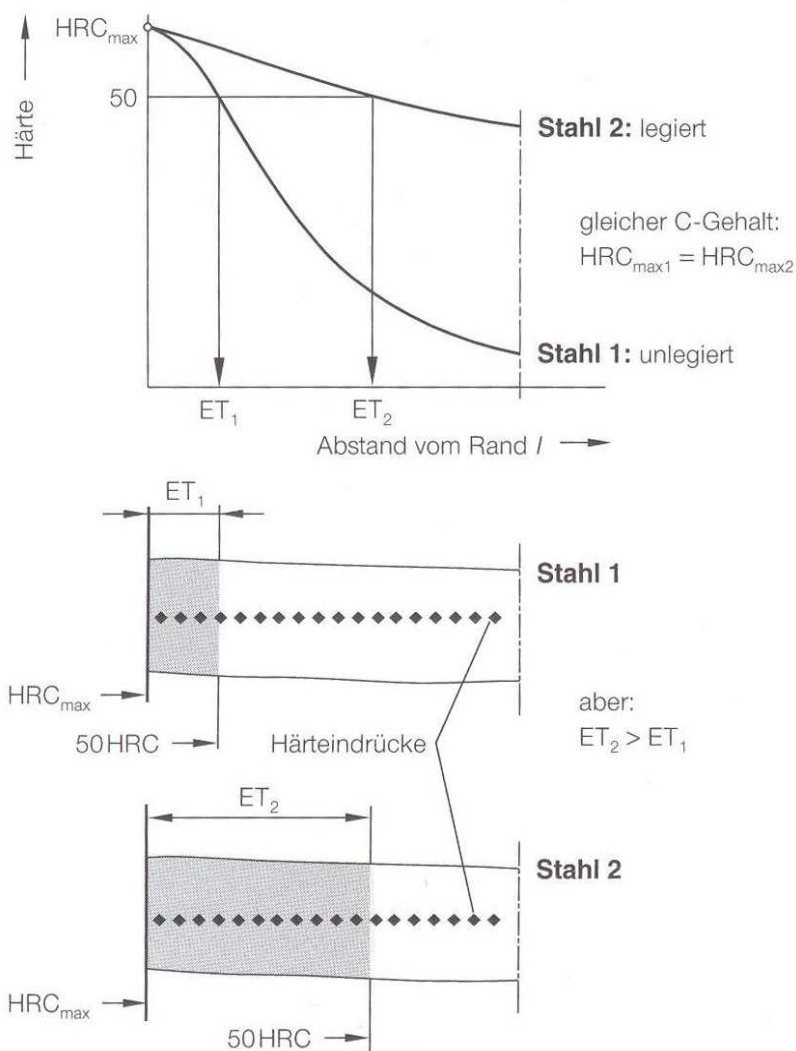


Abb. 3.13 Schematische Darstellung der Aufhärtung und Einhärtung, ET: Einhärtungstiefe, HRC: Härteprüfung nach Rockwell. ^[36]

Die Höchststärke wird nur erreicht, wenn der Kohlenstoff im Austenit vollständig gelöst ist, d. h., Härtetemperatur und Haltedauer müssen sehr genau eingehalten werden. Die erreichbaren Härten sind abhängig vom Kohlenstoffgehalt und Martensitanteil im Gefüge.

Die Einhärtungstiefe von unlegierten Stählen ist wegen ihrer großen kritischen Abkühlgeschwindigkeit gering: die Tiefe der martensitischen Zone beträgt maximal 5 mm. Diese Stähle werden daher auch als Schalenhärter bezeichnet.

Ein Gefüge mit feinverteilten Carbiden (Weichglühen, Vergüten) ist zum Härten grundsätzlich am geeignetsten.

Ein feinkörniger Stahl kann in einem wesentlich größeren Temperaturbereich austenitisiert werden, da er weit weniger zur Grobkornbildung neigt. Er ist überhitzungsunempfindlicher, die Temperaturführung ist einfacher. Gleichzeitig wird durch feines Korn aber die Umwandlung des Austenits in der Perlitstufe merklich erleichtert, so dass für gleiche Martensitmengen feinkörniger Stahl schneller abgekühlt werden muss als ein grobkörniger.

Untereutektoide Stähle werden bei Temperaturen von 30-50°C oberhalb Ac_3 austenitisiert und durch Abschrecken in Wasser, Öl oder Luft vollständig in Martensit umgewandelt, wenn die Umwandlungsendtemperatur unterschritten wird (Abb. 3.14).

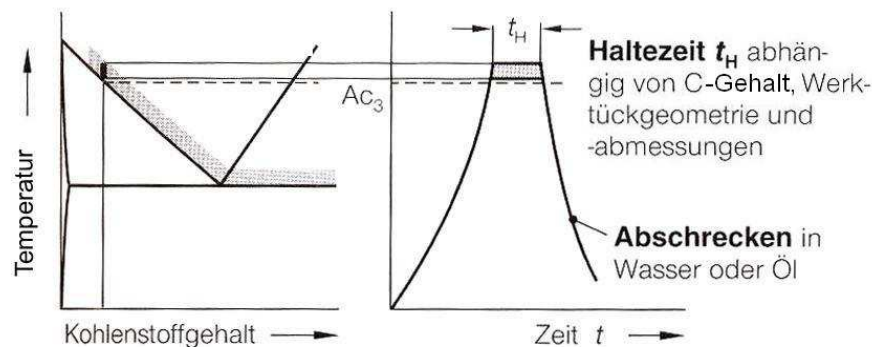


Abb. 3.14 Härtetemperaturen von Fe-C-Legierungen. [38]

Ac_3 : Umwandlungslinie zwischen *Austenit + Carbide* und *Ferrit + Austenit + Carbide*

Bei höheren Kohlenstoffgehalten liegt das Umwandlungsende unterhalb der Raumtemperatur, so dass bei üblichem Abschrecken Restaustenit erhalten bleibt, der die Härte herabsetzt.

Übereutektoide Stähle werden im Allgemeinen bei Temperaturen dicht oberhalb Ac_3 abgeschreckt. Der noch vorliegende Sekundärzementit (in körniger Form, nicht als Schalenzementit) wird also nicht gelöst, d.h. Martensit entsteht nur aus dem austenitisierten Perlit. Zur vollständigen Lösung des Kohlenstoffs im Austenit müsste der Stahl bis zu Temperaturen oberhalb Ac_3 erwärmt werden. Die Folge wäre ein sehr großer Restaustenitgehalt nach dem Abkühlen. Wegen der hohen Glühtemperaturen entstünde ein grober, spröder Martensit.

Durch erhöhte Austenitisierungstemperaturen entsteht grobes Korn, und die als Keime wirkenden Bestandteile (Carbide, Oxide, Nitride) werden gelöst. Die erschwerten

Diffusionsbedingungen (grobes Korn) und das Fehlen von Keimen verringern die Umwandlungsneigung; bei gleicher Abkühlgeschwindigkeit nimmt der Martensitanteil, d. h. die Einhärtungstiefe zu. Wegen des entstehenden groben, spröden Martensits ist diese Methode kaum anwendbar.

Wird nicht vollständig austenitisiert, d. h., liegt die Härtetemperatur unterhalb A_{c3} , dann verursacht der nicht aufgelöste Ferrit im Härtegefüge Weichfleckigkeit, d. h. ungleichmäßige und zu geringe Härte. Außerdem nimmt die Wechselfestigkeit erheblich ab. ^[38]

Abschrecken, Abschreckmittel

Die Wirkung des Abschreckens hängt von den folgenden Faktoren ab:

- Härbarkeit des Stahles,
- Abschreckvermögen des Abschreckmittels,
- Bewegung und Temperatur des Abschreckmittels,
- Abmessung und Form des Werkstücks,
- Verweilzeit des Werkstücks im Abschreckmittel,
- Oberflächenzustand,
- Wärmeleitfähigkeit des Werkstückes (nimmt mit zunehmendem Legierungsgehalt ab).

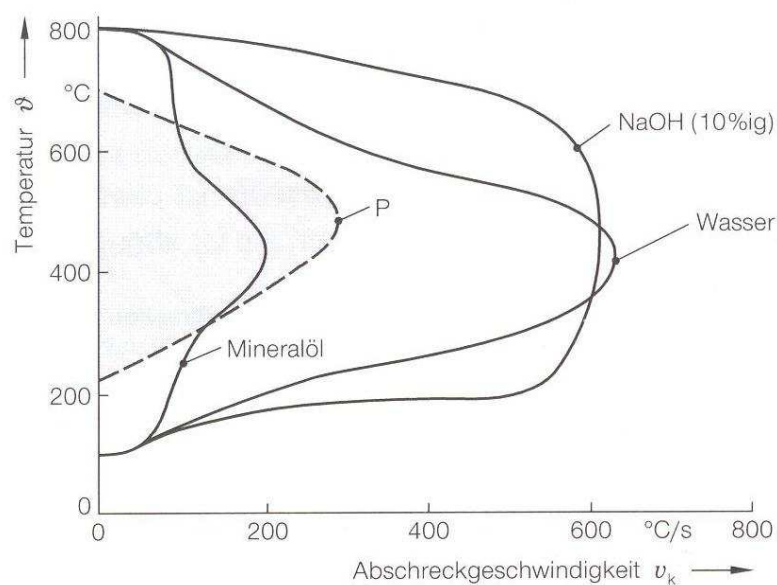


Abb. 3.15 Wirkung verschiedener Abschreckmittel. ^[36]

Abb. 3.15 zeigt schematisch die Abkühlgeschwindigkeit in Wasser und Öl in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu der für die Unterdrückung der Perlitstufe bei einem unlegierten Stahl notwendigen Mindestabkühlgeschwindigkeit P . Das optimale Abschreckmittel sollte im Bereich der Perlitbildung möglichst viel Wärme abführen. Bei Wasser bildet sich bei hohen Temperaturen eine Dampfhaut, die die Abkühlung stark behindert. Bei tieferen Temperaturen ($< 600^{\circ}\text{C}$) bricht der Dampfmantel zusammen, und die Dampfblasen steigen auf. Durch die direkte Berührung des Wassers werden dem Werkstoff große Wärmemengen (Verdampfungswärme) entzogen: die Abkühlgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum ($400\text{-}500^{\circ}\text{C}$). Bei noch tieferen Temperaturen erfolgt die Wärmeabfuhr lediglich durch Konvektion, d. h., die Abschreckwirkung nimmt wieder stark ab.

Die Abschreckwirkung der Härteöle ist etwa drei Mal geringer als die von Wasser, sie ist aber ebenfalls im kritischen Temperaturbereich zwischen 450°C und 550°C am größten und relativ unabhängig von der Badtemperatur. Nach Möglichkeit werden Öle verwendet, die mit Wasser von der Werkstückoberfläche abgewaschen werden können, dadurch verringern sich die Reinigungskosten erheblich.

Verfahren zum Härten oberflächennaher Schichten

Bei einer Reihe von Maschinenteilen, wie z. B. Bolzen, Zapfen, Wellen oder Zahnrädern wird die geforderte Verschleißfestigkeit oder hohe Druckbelastbarkeit durch Härten der Oberfläche, normalerweise von einigen $0,1\text{ mm}$ bis 2 mm Dicke, erreicht, wobei der Kern zäh bleibt. Durch die örtliche Härtung werden außerdem die Umwandlungsspannungen und der Verzug verringert.

Die Oberflächenhärte kann nach folgenden Methoden durchgeführt werden:

- Vollständiges Durchwärmen des Werkstücks auf Härtetemperatur mit nachfolgendem Abschrecken. Hierfür sind nur unlegierte, d.h. schlecht härtbare Stähle (Schalenhärter) geeignet, wobei nur eine dünne Oberflächenschicht härten soll. Die technische Bedeutung dieses Verfahrens ist gering.
- Erwärmen einer oberflächennahen Schicht, das heißt ein begrenztes Wärmeeinbringen auf Härtetemperatur mit nachfolgendem Abschrecken. Die

- Änderung des Werkstoffzustandes der Randschicht wird ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung des Stahles erreicht. Das Flammhärten und das Induktionshärten werden daher auch allgemein als Randschichthärten bezeichnet.
- Änderung des Werkstoffzustandes der Randschicht bei gleichzeitigem Ändern der chemischen Zusammensetzung. Bei diesen thermochemischen Diffusionsbehandlungen wird die Werkstoffrandschicht mit Fremdatomen, wie z. B. C, N, Cr weiter angereichert. Es lassen sich so Stähle erzeugen, die ohne oder mittels einer nachfolgenden Wärmebehandlung (z. B. Einsatzhärten) die gewünschte Oberflächenhärte erhalten.

Verfahren mit begrenztem Wärmeeinbringen - Flammhärten

Das erforderliche intensive Aufheizen der Werkstückoberfläche wird mit Gasbrennern erreicht. Bevor sich die Wärme in dem zu härtenden Teil verteilt hat, muss mit einer der Werkstückform angepassten Wasserbrause abgeschreckt werden, das heißt, ein „Verlaufen“ der Wärme wird verhindert, die Dicke der gehärteten Schicht wird von der Brennerleistung bestimmt. Das Verfahren wird mit einfachsten Mitteln aber auch vollmechanisch betrieben. ^[36,39]

2.3 Geschichte der Eisenherstellung

Die Verfahren für die früheste Eisengewinnung wurden bei der Verhüttung von Meteoriteisen in der Steinzeit vor etwa 5300 Jahren entwickelt, das Eisen diente damals zur Dekoration und zur Anfertigung von Speerspitzen. Aus dem Zeitraum zwischen 3000 und 2000 v. Chr. findet man verhüttetes Eisen in Mesopotamien, Anatolien und Ägypten. Es wurde damals nur zu zeremoniellen Zwecken genutzt und war noch wertvoller als Gold. Möglicherweise entstand es in Form von Eisenschwamm (Eisenluppe) als Nebenprodukt der Bronzeherstellung. Es wurde nicht durch Schmelzen oder Schmieden, sondern durch Methoden der Steinbearbeitung (Steinzeit) hergestellt. Zwischen 1600 und 1200 v. Chr. wurde Eisen verstärkt genutzt, es löste Bronze allerdings noch nicht ab. Ab 1200 n. Chr. fand im Nahen Osten der Übergang von der Bronzezeit zur Eisenzeit statt. Da mit den Verarbeitungstechniken

nur Temperaturen von knapp 1300 °C erreicht wurden, fand die Entwicklung von Gusseisen in Europa erst im 14. Jahrhundert in Schweden statt. Mit der Erfindung von Geschützen und Kanonenkugeln verbreitete sich die Verarbeitung von Gusseisen jedoch schnell über ganz Europa. Es gab zu dieser Zeit viele erfahrenen Schmiede und Hersteller von Gusseisen aus Schweden, die sich sowohl in anderen europäischen Ländern verdient haben, als auch die Entwicklung der Techniken der Eisenherstellung über ganz Europa verbreitet haben.

In den folgenden Abschnitten werden die Techniken der Eisenherstellungen ab dem 14. Jahrhundert vorgestellt.

2.3.1 Eisengewinnung am Anfang des 14. Jahrhunderts

Ab 1300 n. Chr. wurde bereits flüssiges Roheisen erzeugt und in Schmiedeeisen umgewandelt. Bei dem ersten Verhüttungsschritt entstand Schwammeisen (als Nebenprodukt der Bronzeherstellung). Durch den Gebrauch von Holzkohle bei der Weiterverarbeitung wurde dem Eisen Kohlenstoff zugefügt, mit dem Endresultat eines (zumindest an der Oberfläche entstandenen) Stahls. Durch Härten, das heißt eine abgebrochene Abkühlen bzw. Abschrecken im Allgemeinen in einer Flüssigkeit, entstanden Werkstücke mit einer Elastizität und Härte, die der Bronze weit überlegen waren.

Eisenerz wurde im Tagebau und Tiefbau (Untertagebau) gewonnen. Dort, wo die als abbauwürdig erkannten Eisenerzlagerstätten offen zutage traten, konnte das Erz im weniger aufwändigen Tagebau gewonnen werden. Heute wird Eisenerz hauptsächlich in Südamerika, bes. Brasilien, im Westen Australiens, in der Volksrepublik China, in Ost-Europa (beispielsweise Ukraine) und Kanada auf diese Weise abgebaut. In Abb. 3.16 sind zwei Eisenerze aus der Grube Neuhaus-Stolberg bei Strassberg abgebildet, die aus Siderit (Eisenspat) und Galenit (Bleiglanz) bestehen.

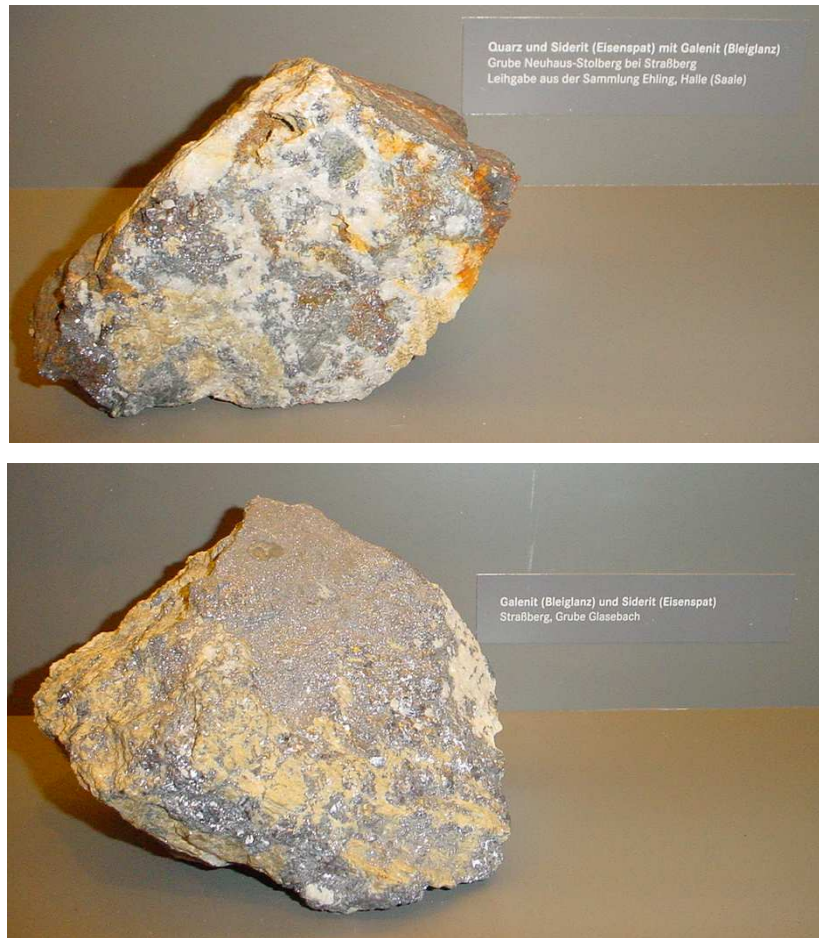


Abb. 3.16 Zwei Eisenerze aus der Grube Neuhaus-Stolberg bei Strassberg, oben Siderit, unten Galenit.
(Quelle: Münzstätte Stolberg)

Siderit ist in einer Reihe von Gesteinstypen anzutreffen. So konnte er etwa in metasomatisch umgewandelten sedimentären Lagerstätten gefunden werden, wo er durchaus auch in abbauwürdigen Mengen vorliegen konnte. Außerdem kommt das Mineral auch in hydrothermalen Erzgängen vor, die bei mittleren bis niedrigen Temperaturen gebildet wurden. Darüber hinaus ist Siderit auch in verschiedenen metamorphen und magmatischen Gesteinen zu finden. Zwischen 13. und 17. Jahrhundert fanden die meisten Eisenverhüttungen im Gebiet des Erzgebirges/Sachsen statt.

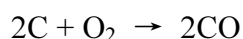
Als größtes Sideritvorkommen der Erde gilt der Erzberg in der Steiermark (Österreich) mit etwa 140 Millionen Tonnen abbauwürdiger Erzmeng. Bislang (bis 2005) wurden davon rund 85 Millionen Tonnen abgebaut. Die derzeitige Jahresförderung aus dem

größten Erztagebaubetrieb Westeuropas beträgt rund 2 Millionen Tonnen, womit der Bergbau bis etwa 2020 weiter geführt werden kann. Weitere bedeutende, aber bereits großteils abgebaute Vorkommen von Siderit in Österreich finden sich in Radmer in der Steiermark (Untertagebau 1939 bis 1979 mit zuletzt ca. 450.000 Tonnen jährlich) sowie in Hüttenberg in Kärnten (Bergbau von ca. 300 v. Chr. bis 1978, zuletzt ca. 200.000 Tonnen jährlich im Untertagebau). In Deutschland befinden sich beachtliche Sideritlagerstätten im Siegerland (Westfalen), im Westerwald, im Harz (Neudorf), im Thüringer Wald (Schmalkalden, Kamsdorf) sowie im Sächsischen Erzgebirge. Große Sideritlagerstätten findet man außerdem in Böhmen, Portugal (Panasqueiro), Spanien und England (Tavistock in Devonshire sowie Camborne Redruth in Cornwall). Berühmt sind auch die spektakulär aussehenden spätigen Massen, die in Mont Saint-Hilaire in Québec (Kanada) entdeckt wurden.

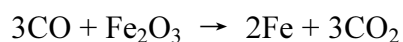
Vom Bergwerk gelangt das Eisenerz selten unmittelbar zu den Lagerplätzen der Hütten. Meist müssen erst weite Transportwege auf dem Land und auf dem Meer mit mehrfachem Umladen überwunden werden. Vor der weiteren Verarbeitung wird das Erz schließlich zerkleinert und gemahlen. Danach werden die Erzkörner nach ihrer Größe sortiert und gesintert. Das heißt, es werden kleine Körner "zusammengeklebt", denn nur so ist die Verwendung im Hochofen möglich.^[40]

2.3.2 Hochofenprozess

Das Eisen wird durch chemische Reduktion mit Kohlenstoff im Hochofen gewonnen; dabei treten Temperaturen von etwa 2000 °C auf. Zuerst wird Koks dem Hochofen zugegeben, wo es mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Kohlenmonoxid reagiert:

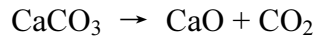


Das Kohlenmonoxid reagiert mit dem Eisenoxid:

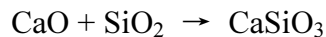


Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur und der Schmelzpunktsenkung durch die

Aufnahme von Kohlenstoff ist das entstehende Eisen flüssig. Allerdings enthält es noch Verunreinigungen in Form von Siliziumdioxid. Durch Zugabe von Kalk (CaCO_3) wird das Siliziumdioxid als Schlacke abgesondert. Ein erster Reaktionsschritt wandelt den Kalk in Kalziummonoxid um:



Daraufhin reagiert das Kalziummonoxid mit dem Siliziumdioxid:



Die entstehende Schlacke wird im Tiefbau, früher auch als Dünger, eingesetzt.

Weltweit wurden im Jahre 2000 etwa 1.000 Megatonnen Eisenerz abgebaut, mit einem Wert von etwa 25 Mrd. Euro. Die bedeutendsten Eisenerzlieferanten sind die Volksrepublik China, Brasilien, Australien, Russland und Indien. Zusammen liefern sie etwa 70 % des Weltbedarfs. Aus den 1.000 Mt Erz wurden etwa 572 Mt Eisen gewonnen. Zusätzlich wird aus Schrott noch neues Eisen gewonnen. ^[41,42]

Die frühesten sicher belegten Hochöfen in Europa standen im Schweden des 13. Jahrhunderts. Für die folgenden Jahrhunderte sind einzelne Hochöfen in Frankreich, Belgien und vor allem England nachgewiesen. In Coalbrookdale begann 1709 die Ablösung der bisher benutzten Holzkohle durch Koks. Die älteste, weitgehend komplett erhaltene Hochofenanlage in Deutschland ist die Luisenhütte in Woklum bei Balve/Sauerland. Ein Hochofen aus dem Jahre 1783 ist bei der Wilhelmshütte in Bornum am Harz zu besichtigen. ^[43,44]

Abb. 3.17 stellt die technologische Entwicklung der Eisenherstellung dar. Der farblich markierte Bereich kennzeichnet den Zeitraum, in dem die in dieser Arbeit untersuchten Stempel hergestellt worden sind.



Kapitel 4 Theoretische Grundlagen der Messmethoden

Die untersuchten Prägestempel der deutschen Neuzeit stellen ein wichtiges Kulturgut und historisches Zeugnis der regionalen Wirtschaftsgeschichte dar. Die Bedeutung dieser Stempel schließt eine zerstörende Analytik aus. Aus diesem Grund mussten zerstörungsfreie Analysetechniken eingesetzt werden, welche im Folgenden vorgestellt und deren Eignung zur Klärung für die Fragestellung diskutiert werden sollen. Insgesamt handelte es sich um 77 Untersuchungsobjekte aus dem Bestand des Historischen Museums in Hannover vom 17. Jh. bis zum 19. Jh.

Für die große Anzahl der Prägestempel musste eine Analysestrategie entwickelt werden, welche den wissenschaftlichen und ökonomischen Forderungen genüge. Eine besondere Herausforderung war nicht nur im Wert, sondern auch in der stark schwankenden Geometrie und dem Gewicht der Objekte begründet. So wurden aus einem größeren Satz Stempel nur die ausgewählt, die bestimmten geometrischen Randbedingungen entsprachen, um die Geometrien vorhandener Messkammern nicht zu überschreiten und damit überhaupt eine Analyse zu ermöglichen.

Zu den eingesetzten Analysetechniken gehören:

- 1 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse, μ -RFA,
- 2 Rasterelektronenmikroskopie, REM,
- 3 Tomographie am Linearbeschleuniger,
- 4 Weißlichtoberflächenmesstechnik,
- 5 Metallographische Untersuchung.

Der Einsatz dieser Analysetechniken sollte eine möglichst ausführliche zerstörungsfreie Materialprüfung der verschiedenen Stempel ermöglichen und erlauben, Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede bezüglich der Herstellung,

Materialherkunft und Bearbeitungscharakteristika sowie der Einordnung in den historischen Kontext erarbeiten zu können.

Im Folgenden werden die einzelnen oben aufgeführten Analysetechniken ausführlich vorgestellt.

1 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse beruht wie die optische Spektroskopie auf Messungen der Emission, Absorption, Streuung, Fluoreszenz und Beugung elektromagnetischer Strahlung. Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie stellt ein zerstörungsfreies Verfahren zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von anorganischen Feststoffen, Lösungen sowie organischen Substanzen dar, die viele und wichtige Informationen über die chemische Zusammensetzung und Struktur von Materialien geben kann. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der industriellen Werkstoffprüfung bei der Analyse von Rohstoffen, Metallen, Legierungen, Erzen, Gesteinen und Schlacken und in der Zement-, Glas- und Keramikindustrie. Ein immer stärker wachsendes Einsatzgebiet findet sie besonders seit der Entwicklung transportabler Geräte in der Archäologie, wo sie zur schnellen Einordnung von Fundgegenständen dient und seit einigen Jahren eine etablierte Routinemethode bei historischen Untersuchungen an Münzen, Medaillen und anderen historischen Gegenständen darstellt. Zudem eignet sich diese Technik zur Multielementanalyse von anorganischen Bestandteilen in einer organischen Matrix, so z. B. zur Charakterisierung von anorganischen Verunreinigungen in biologischen Proben, wobei in der Regel erst die Elemente mit einer Ordnungszahl Z größer als 12 (Kohlenstoff) analysiert werden können. Neuere Entwicklungen erlauben außerdem die Analyse von Aerosolen und Gasen.

Röntgenstrahlung ist definiert als kurzwellige elektromagnetische Strahlung, die durch Abbremsen hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge in den inneren Orbitalen der Atome entsteht. Der Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlungen liegt etwa zwischen 10^{-6} nm bis 10 nm, die konventionelle

Röntgenspektroskopie ist größtenteils auf ungefähr 0,01 nm bis 2,5 nm beschränkt.

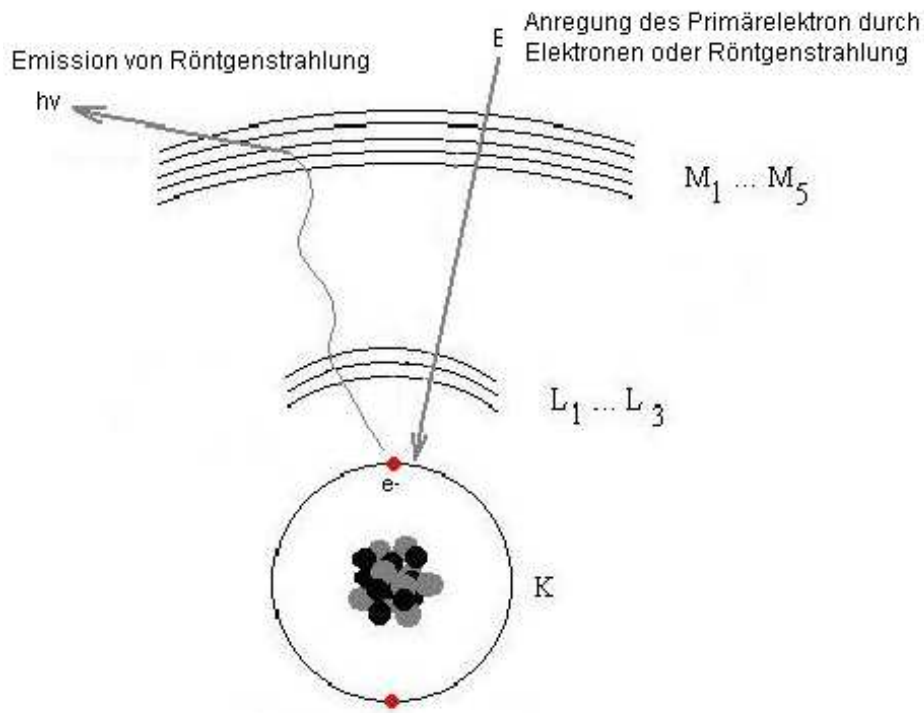
Messprinzip

Für analytische Zwecke können Röntgenstrahlen auf verschiedene Weise erzeugt werden: durch Beschuss eines Targets mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl (1), indem eine Substanz einem primären Röntgenstrahl ausgesetzt wird, wodurch eine sekundären Röntgenfluoreszenzstrahlung generiert wird (2), oder durch Beschuss einer Probe mit hochenergetischen geladenen Teilchen (3).

Trifft ein Röntgenphoton auf ein Atom, kann es durch die Absorption der Energie der Röntgenstrahlung zum Herausschlagen von Elektronen auf kernnahen Schalen kommen, wodurch elektronisch angeregte Ionen erzeugt werden. Die in Kernnähe gebildete instabile Vakanz wird durch Übergang eines Elektrons aus höher liegenden Energieniveaus gefüllt. Das daran beteiligte Elektron gibt die überschüssige Energie in Form eines Röntgenquants ab. Die Energie dieses Quants ist charakteristisch für einen elementspezifischen Linienübergang (Fluoreszenzstrahlung). Dieser diskrete Energiebetrag ist nur von der elementspezifischen Art des Überganges abhängig und zeigt bei einer mit einem üblichen Si-Halbleiterdetektor erreichbaren Energieauflösung keine Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Damit erlaubt diese Methode Elemente unabhängig von ihren Bindungsverhältnissen neben einer Vielzahl anderer Elemente nachzuweisen. Da die Anzahl der emittierten Röntgenphotonen zu der Anzahl der Atome im untersuchten Volumenelement proportional ist, lässt sich durch die Detektion der verschiedenen Energien und Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlungen sowohl eine qualitative als auch halbquantitative und quantitative Analyse durchführen.

Der Fluoreszenzprozess

Wird eine Probe durch Wechselwirkung mit Elektronen oder Röntgenstrahlung angeregt, emittiert sie eine Röntgenstrahlung, die als Röntgenfluoreszenz bezeichnet wird. Die folgende Abbildung 4.1 skizziert die typischen Elektronenübergänge nach der Erzeugung einer Leerstelle mit der dazugehörigen Nomenklatur. ^[45,46]


 Abb. 4.1 Röntgenfluoreszenz-Prozess. ^[45]

Je nachdem ob sich die aufgefüllte Leerstelle in einer K-, L- oder M-Schale befindet, werden die entstehenden Spektrallinien als K-, L- oder M-Linien bezeichnet. Der Index α kennzeichnet hierbei die stärkste Linie innerhalb einer Serie, schwächere Linien (wegen geringerer Übergangswahrscheinlichkeit) werden nach abfallender Stärke fortlaufend nach dem griechischen Alphabet benannt.

Da der Fluoreszenzprozess ausschließlich in den innersten Elektronenschalen abläuft, spielt der Bindungszustand des Atoms für die Energie der charakteristischen Röntgenlinien keine Rolle. Deren Frequenzen ν_{char} lassen sich über das „Moseley-Gesetz“ mit der Ordnungszahl Z des Elementes abschätzen:

$$\nu_{\text{char}} = k \cdot (Z - \sigma)^2 \quad \text{Gl. 4.1}$$

Dabei ist σ die durch die Elektronenhülle verursachte Abschirmungskonstante. Da der konstante Faktor k abhängig von den Übergängen K_{α} , K_{β} usw. ist, ist ein Zusammenhang zwischen der charakteristischen Energie und der Ordnungszahl Z des Elementes gegeben, der eine elementspezifische und damit analytisch verwertbare Information liefert.

Auger-Effekt

Als Konkurrenzprozess zur Emission eines Röntgenquants tritt der *Auger-Effekt* auf. Beim *Auger-Effekt* wird durch das beim Füllen der inneren Vakanz frei werdende Energiequant das Elektron einer höheren Schale unter Absorption dieses Quants angeregt und das Elektron kann das Atom verlassen. Es kommt demnach zur Absorption der Röntgenstrahlung und Emission eines zweiten Elektrons (Abb. 4.2).

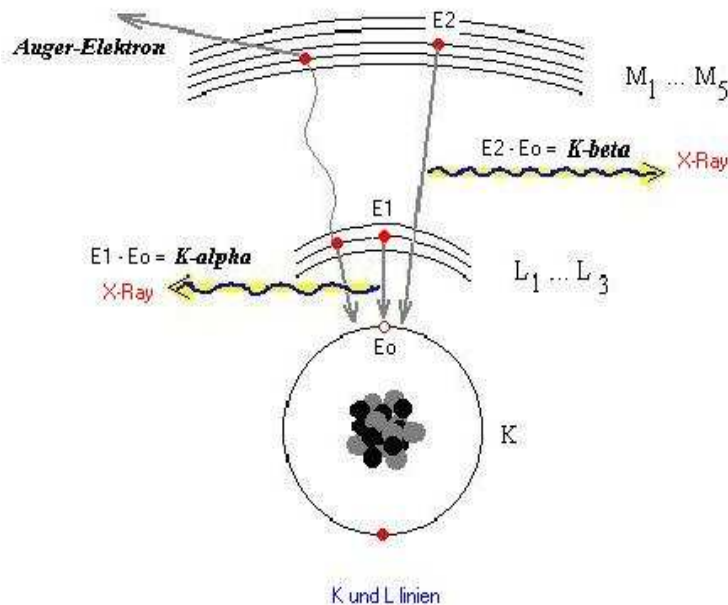


Abb. 4.2 Entstehung von Röntgenfluoreszenz und Auger-Effekt. ^[45]

Da der Prozess der Erzeugung eines Auger-Elektrons mit der Erzeugung von Röntgenquanten konkurriert hat er Einfluss auf die Intensität der beobachteten Röntgenlinie. Bei leichteren Elementen überwiegt die Emission von Auger-Elektronen, da die Elektronen dieser Elemente wesentlich schwächer gebunden sind und deshalb ein weiteres Elektron leichter herausgeschlagen werden kann. Zur Charakterisierung dieses Einflusses wurde die Fluoreszenzausbeute ω eingeführt. Diese ist definiert als das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten Röntgenquanten der Schalen-Serie ($N_{\text{em.Fluoreszenz}}$) zur Zahl der gleichzeitig geschaffenen Leerstellen in der Schale ($N_{\text{Löcher}}$).

$$\omega_K = N_{\text{em.Fluoreszenz}} / N_{\text{Löcher}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Bei Elementen mit $Z < 15$ überwiegt der *Auger-Effekt* und reduziert damit die Fluoreszenzausbeute bei den leichteren Elementen so stark, dass die Messfehler eine

hinreichend genaue Quantifizierung sowie den Nachweis eines Elements deutlich erschweren können. Dies hat eine Verschlechterung des Nachweisvermögens der RFA für leichte Elemente zur Folge, die detektierten Signale werden zunehmend vom Untergrundrauschen überlagert. Da außerdem üblicherweise nur in einem Grobvakuum gearbeitet wird, absorbieren die Luftbestandteile zusätzlich einen Teil der schwachen Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente. ^[47]

Absorption von Röntgenstrahlung

Da die Röntgenstrahlung keine Ladung trägt und dementsprechend nicht mit den Ladungen der Atome wechselwirkt, entsteht außer der charakteristischen Strahlung durch Fluoreszenz kein Bremsspektrum, so dass dieser Faktor nicht zum Untergrund beiträgt. Hier wird der Vorteil gegenüber der EDX-Spektroskopie am REM deutlich, bei der beschleunigte Elektronen in Coulomb-Feldern der Probenatome abgebremst werden und als unerwünschter Untergrund ein deutliches Bremsspektrum erzeugen.

Doch auch bei der Röntgenstrahlung treten Wechselwirkungen auf, die zu einer Schwächung der Röntgenstrahlung mit zunehmender Durchdringungsstrecke führen. Es ergibt sich folgender exponentieller Zusammenhang für die Absorption von Röntgenquanten in Materie:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad \text{Gl. 4.3}$$

mit der Strahlungsintensität I nach dem Durchgang durch Materie, der Strahlungsintensität I_0 vor dem Durchgang durch Materie, der Schichtdicke d des Absorbers und dem Massenschwächungskoeffizient μ . Die Größe des Massenschwächungskoeffizienten hängt von dem absorbierenden Material ab, insbesondere von der Dichte und der mittleren Ordnungszahl. Die Schwächung der Röntgenstrahlung ist hierbei hauptsächlich auf Wechselwirkungen mit Elektronen zurückzuführen, wobei Energie durch Wärmeentwicklung, Streuung und Aussendung diskreter Wellenlängen verloren geht. Bei genauer Betrachtung können zwei Mechanismen unterschieden werden. Den ersten stellt die Absorption der Röntgenstrahlung im Detektor durch Herausschlagen von Elektronen aus der Atomhülle der Detektorelemente dar. Es kommt zu Folgeprozessen wie der Anregung

von Gitterschwingungen oder der Erzeugung neuer Elektronen-Loch-Paare. Solche Gitterschwingungen im Detektor sind verantwortlich für die Höhe des Untergrundes im Spektrum und erfordern deshalb eine Kühlung des Detektors. Den zweiten wichtigen Effekt stellt die Streuung dar, wobei hier zwischen der *Compton-* und *Rayleigh-Streuung* unterschieden wird. Eine kohärente *Compton-Streuung* (unelastische Streuung) erfolgt, wenn das Quant Energie an Elektronen verliert, wobei die Wellenlänge und die Richtung des Quants verändert werden. Die abgegebene Energie wird größtenteils in Gitterschwingungen (Wärme) umgesetzt und bildet eine der Hauptursachen für einen beobachteten Untergrund. Bei der inkohärenten *Rayleigh-Streuung* (elastische Streuung) gibt das Quant im Stoßprozess keine Energie ab, sondern ändert nur die Richtung. Dieser Effekt lässt sich bei Kristallen zur Röntgenbeugung ausnutzen. Der Schwächungskoeffizient setzt sich demnach aus einem Beitrag der photoelektrischen Absorption, der inkohärenten *Rayleigh-Streuung* sowie der kohärenten *Compton-Streuung* zusammen.

Für das untersuchte Material der Prägestempel besteht die Matrix aus Fe als Hauptkomponente und den begleitenden Elementen Ni, Cu, Cr, Co, Mn, Zn, manchmal auch mit Edelmetallen als Kontaktlegierungen auf den Oberflächen. Bei der Einstellung des Gerätes auf eine Anodenspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 50 μA beträgt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in diese Matrix bis max. 1 mm.^[48]

Instrumenteller Aufbau der RFA

Der Aufbau eines RFA-Gerätes unterteilt sich prinzipiell in die Anregungsquelle, welche die Primärstrahlung erzeugt, eine Röntgenoptik (z. B. eine Polykapillare oder ein Target), die Probenhalterung mit Probe, den Detektor und schließlich eine Datenverarbeitung.

Die vier wesentlichen Bestandteile von Röntgenfluoreszenzspektrometern sind in der folgenden Abb. 4.3 dargestellt.

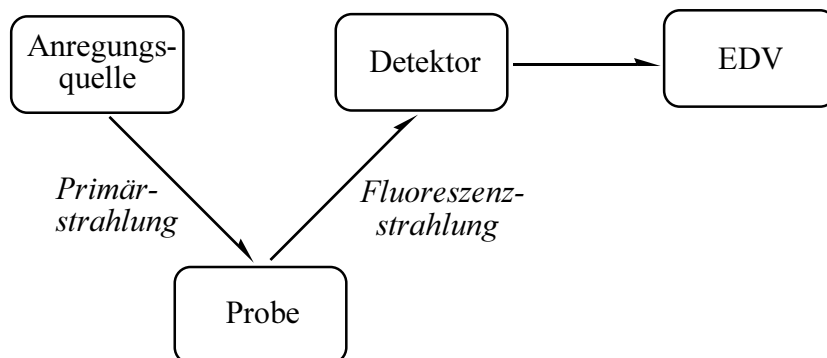
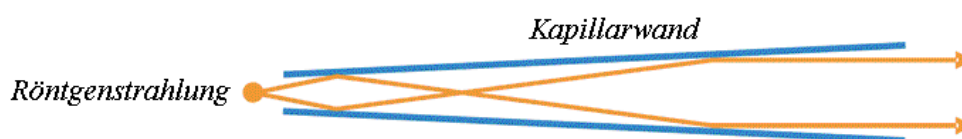


Abb. 4.3 Schematische Darstellung einer RFA.

Als primäre Anregungsquelle dienen in der überwiegenden Anzahl Röntgenröhren, daneben werden tragbare radioaktive Quelle (niedriges Energieniveau), Linearbeschleuniger und Synchrotronstrahlung (hohes Energieniveau) eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit verwendeten Gerät wird eine Rhodium-Röntgenröhre genutzt, die dem Fluoreszenzprozess entsprechend eine vom Targetmaterial abhängige, charakteristische Röntgenstrahlung sowie durch Abbremsen der Elektronen im *Coulomb-Potential* der Target-Atome erzeugte Bremsstrahlung liefert.

Bevor die Röntgenstrahlung auf die Probe trifft, wird sie im Falle der μ -RFA fokussiert, so dass durch die sehr kleine Anregungszone eine orts aufgelöste Unterscheidung von Probenbereichen im μm -Bereich ermöglicht wird. Die hierzu notwendigen optischen Systeme bestehen meist aus Polykapillaren. Diese arbeiten nach dem Prinzip der Totalreflexion, bei der sehr kleine Einfallswinkel Reflexion an der Kapillareninnenoberfläche statt Durchdringung bewirken. Die Polykapillaren erlauben die Fokussierung des Strahls auf einen Bereich bestimmten Durchmessers. Die Fokussierung durch optische Linsen gelingt aufgrund der kleinen Wellenlänge von Röntgenstrahlung nicht, da der Brechungsindex für eine Beugung zu klein ist. Abb. 4.4 stellt das Prinzip der Totalreflexion in einer Kapillare dar.^[49]

Abb. 4.4 Prinzip der Totalreflektion in einer Kapillare.^[50]

Nach Passieren der Kapillare fällt der fokussierte Strahl auf die Probe und führt dort zum Fluoreszenzprozess. Die in der Probe erzeugte Strahlung gelangt zum Detektor, wo die Röntgenquanten in elektrische Impulse umgewandelt und nach Anzahl und Energie detektiert werden. Eine Röntgenkapillare verstärkt dabei in einem bestimmten Energiebereich die detektierten Intensitäten um einen Faktor von bis zu 2000, das heißt, in diesem Bereich ist die Empfindlichkeit deutlich größer als in den nicht mit Röntgenkapillare verstärkten Detektionsbereich. In einem RFA-Spektrometer, das auf Basis der Totalreflexion arbeitet, wird der anregende Röntgenstrahl in einem sehr flachen Einfallswinkel von wenigen Bogenminuten auf die Probe eingestrahlt, so dass es zur Totalreflexion am Probenträger kommt. Die daraus resultierende Eindringtiefe von wenigen Nanometern erzeugt, da Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial der Probe (sehr kleines Z) nicht stattfinden, ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Dadurch konnte die Nachweisgrenze bis auf 0,01 Picogramm verringert werden.

Als Detektoren werden Gasdurchfluss-, Szintillationszähler sowie Halbleiterdetektoren verwendet. Generell lassen sich zwischen wellenlängendispersiven (WD, Nachweisgrenzen zwischen 10 und 100 ppm) und energiedispersiven (ED, Nachweisgrenzen unterster ppm Bereich) Systemen unterscheiden. Beim der wellenlängendispersiven Messung fällt die Strahlung auf einen Analysatorkristall, der diese spektral zerlegt und so als Monochromator wirkt. Nacheinander können mittels eines Gasdurchfluss- oder Szintillationszählers alle Wellenlängen des Spektrums untersucht werden. Obwohl die WD-RFA eine um Größenordnungen bessere spektrale Auflösung als die ED-RFA ermöglicht, kommt es oft wegen der besonderen „Behandlung“ der anregenden Strahlung zu erheblichen Intensitätsverlusten, weshalb die WD-RFA ohne entsprechende Verbesserungstechniken in der Praxis auch weniger empfindlich sein kann. Ein Vorteil der ED-RFA ist die simultane Erfassung des gesamten Röntgenspektrums, die eine kurze Analysezeit bewirkt. Ein für die energiedispersive Messung eingesetzter Detektor besteht in der Regel aus einem mit Lithium dotierten Siliziumkristall, Si(Li), oder Germaniumkristall bei entsprechenden Germaniumdetektoren, Ge(Li). Beim Auftreffen von Röntgenphotonen werden hochenergetische Photoelektronen frei, die ihre Energie wiederum unter Anhebung

mehrerer tausend Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband des Siliziums oder Germaniums verlieren. Es entsteht eine bestimmte Anzahl von Elektronen-Loch-Paaren, die zu der Energie der einfallenden Strahlung proportional ist. Durch die angelegte Hochspannung werden die Ladungsträger zu den Elektroden hin abgezogen und es entstehen Stromimpulse. Die Anzahl dieser Stromimpulse ist ein Maß für die Intensität der einfallenden Strahlung bei der jeweiligen Energie. Bei beiden Detektortypen wirken sich ein kleinerer Abstand zur Probe und eine größere Detektionsoberfläche positiv auf die Nachweisempfindlichkeit aus, weil effektiv mehr Röntgenphotonen detektiert werden können.

Da sich der Detektor durch die stattfindenden Prozesse mit der Zeit aufwärmt, ist eine Kühlung notwendig, damit das Untergrundrauschen nicht ansteigt. Hierfür ist ein Kühlfinger installiert, der je nach Detektor mit flüssigem Stickstoff oder in der rein industriellen Metallanalyse mit leistungsfähigen Kühlaggregaten gekühlt wird. ^[51]

Quantitative Analyse

Moderne Röntgenfluoreszenzgeräte können quantitative Analysen komplexer Materialien mit einer Genauigkeit ausführen, die derjenigen klassischer naßchemischer oder anderer instrumenteller Methoden gleicht. Um die analytische Genauigkeit dieses Niveaus zu erreichen, müssen jedoch zur Kalibrierung Referenzsubstanzen, die den Proben in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nahezu gleichen, oder Methoden, die entsprechende Matrixeffekte kompensieren, zur Verfügung stehen.

Die μ -RFA erlaubt grundsätzlich die Bestimmung von Elementgehalten einer Probe vom Prozentbereich bis in den dreistelligen ppm-Bereich (etwa 0,01 Gew-%), wobei die Nachweisgrenzen (NWG) auch von der Analysendauer, der Art des Analyten, der eingesetzten Röntgenoptik und dem beobachteten Energiebereich, sowie vom Detektor abhängig sind. Die NWG wird bestimmt durch das Peak-Untergrund-Verhältnis, welches ausdrückt, ab welcher Anzahl der Zählereignisse N_u die eindeutige Unterscheidung eines Peaks P vom Untergrund U möglich ist. Die Grenze für eine eindeutige Unterscheidung wird üblicherweise bei

einem Faktor von 3 angesetzt (Gl. 4.4).^[52]

$$\frac{P}{U} = \frac{3\sqrt{N_U}}{N_U} = \frac{3}{\sqrt{N_U}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Quantifizierung erfolgt über die Verhältnisse der Intensitäten der Elementlinien, kann jedoch durch Matrixeffekte und Linienüberlappungen verfälscht werden. Als Matrixeffekte werden Strahlungswechselwirkungen des Analyten mit anderen Probenbestandteilen bezeichnet. Ein Analyt geringerer Ordnungszahl kann durch die Fluoreszenzstrahlung schwererer Begleitelemente seinerseits zur Fluoreszenz angeregt werden, wodurch ein erhöhter Analytgehalt und gleichzeitig ein geringerer Gehalt der Begleitelemente detektiert wird. Entsprechend kann sich ein Minderbefund ergeben, wenn der Analyt eine größere Ordnungszahl besitzt als die anderen Matrixelemente und ein Teil der vom Analyten stammenden Fluoreszenzstrahlung zur Anregung der Begleitelemente verbraucht wird. Dieser Effekt wird als Sekundäranregung bezeichnet. Matrixeffekte können ebenfalls infolge selektiver Schwächung der Fluoreszenzintensität aus größeren Probentiefen auftreten. Durch Absorption und Streuung können verschiedene Linien eines Elementes unterschiedliche Quantifizierungseffekte ergeben. So enthält beispielsweise die energiereichere Pt-K-Strahlung Informationen aus tieferen Schichten der Probe als die Pt-L-Strahlung, so dass sich auch bei leichten Elementgehaltsschwankungen in den einzelnen Probenschichten Unterschiede im Verhältnis der beiden Linienintensitäten ergeben. Allgemein gilt, dass die energiereicheren Linien Informationen aus größeren Tiefen enthalten und der Realität nähere Quantifizierungsergebnisse liefern, während energieweichere Linien auf die unmittelbare Oberfläche des untersuchten Objektes beschränkt sind.

Weiter Ungenauigkeiten ergeben sich durch Linienüberlappungen verschiedener Elemente, wie z. B. bei der Ni-K_α-Linie (7,478 keV) durch die Fe-K_β-Linie (7,058 keV) in Eisenmatrix. Mit Hilfe eines mathematischen Verfahrens, das als Entfaltung bezeichnet wird, werden aus den überlagerten Element-Linienserien die Anteile der einzelnen Elemente an den Impulszahlen ermittelt. Da zur Ermittlung der Intensitäten

Zählmethoden eingesetzt werden, können beim Zählvorgang Fehler auftreten, wenn mehr als 10.000 Impulse pro Sekunde auftreten. Dann können häufiger zeitgleich ankommende Quanten als ein einziger, mit der Summe der Energien beider Quanten ausgestatteter Quant registriert werden. Es entstehen so Summenpeaks, die Peaks anderer Elemente vortäuschen können. Ein Escape-Peak kommt zustande, wenn die eintreffende Röntgenstrahlung das Silizium im Detektor zur Fluoreszenz anregt. Dies ist zufallsabhängig und führt gleichzeitig bei der Detektierung eines Röntgenquants zur Emission eines Quants mit der charakteristischen Energie (1,74 keV für Silizium) des verwendeten Halbleiterelementes. Das detektierte Quant besitzt dann eine um 1,74 keV verringerte Energie. ^[53]

Störpeaks wie Escape- und Summen-Peaks treten häufig bei Anregungsenergien auf, bei denen eine Intensitätsverstärkung durch die Optik zu verzeichnen ist. Sie können sich als deutliche Störquellen auswirken, wenn in der Probe eine Vielzahl von Elementen vorhanden ist. Dies führt in diesen Fällen zur Erschwerung der Peakunterscheidung und Spektreninterpretation. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, das gemessene Spektrum mit einem simulierten zu vergleichen. Da die Intensitäten dieser störenden Peaks im Vergleich zu den einzelnen Element-Peaks deutlich kleiner sind, stellen diese bei der Bestimmung von Hauptkomponenten keine Beeinträchtigung dar. Lediglich in der Spurenanalyse sollte vermehrt auf Störpeaks geachtet werden. Neben den Gitterschwingungen, statistischen Prozessen im Detektor und dem *Auger-Effekt* können solche Störpeaks die Nachweisgrenzen deutlich anheben.

Zur Verbesserung der Quantifizierung können mehrere Korrekturstrategien benutzt werden. Im einfachsten Fall wird eine Reihe von Standards gemessen und die gemessenen Intensitäten damit korrigiert.

Vor- und Nachteile der Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet eine Reihe beeindruckender Vorteile:

- a) Die Spektren sind relativ einfach aufgebaut, so dass die Interferenz von Spektrallinien minimal ist.

- b) Röntgenmethoden sind für nichtbiologische Materie zerstörungsfrei und können daher zur Analytik von archäologischen Funden, Münzen, Medaillen und Werkzeugen herangezogen werden, ohne die Proben zu beschädigen. Zudem lassen sich Untersuchungen an Proben durchführen, die vom kaum erkennbaren Körnchen bis zum massiven Objekt reichen.
- c) Ein weiterer Vorteil ist die Schnelligkeit und Bequemlichkeit des Verfahrens, was Multielementanalysen innerhalb weniger Minuten erlaubt.
- d) Schließlich zeichnet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse noch durch eine gute Reproduzierbarkeit aus.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse hat auch eine Reihe Nachteile:

- a) Die RFA ist generell nicht so empfindlich wie verschiedene optische Methoden, die bereits früher angesprochen wurden. Bestenfalls lassen sich Konzentrationen von wenigen ppm messen. Für Systeme mit Mikrofokus liegt der Konzentrationsbereich jedoch bei etwa 0,01 bis 100 Gew-%.
- b) Für leichtere Elemente ist eine RFA aufwendig, die Schwierigkeiten beim Nachweis und bei der Messung nehmen deutlich zu, sobald die Ordnungszahl $Z < 23$ (Vanadium) wird, teilweise wegen des *Auger-Emission* genannten Konkurrenzprozesses, der die Intensität der Fluoreszenz vermindert.
- c) Nicht alle Elemente können durch die Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen werden. Die Untergrenze gegenwärtig erhältlicher Geräte liegt bei $Z = 5$ (Bor) oder 6 (Kohlenstoff).
- d) Die Gerätekosten sind außerdem relativ hoch. ^[54]

2 Grundlagen des Rasterelektronenmikroskops

Das Rasterelektronenmikroskop (REM), oder auch „scanning electron microscope“ (SEM), wird zur Abbildung von Oberflächen benutzt. Es handelt sich um ein Elektronenmikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl in einem Rastermuster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird und dabei die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes genutzt werden. Es wird

lediglich die Topographie der Probe ermittelt, jedoch ohne echte Höhenkoordinaten. Dies geschieht mit einer Schärfentiefe, die mit einem Lichtmikroskop nicht erreicht werden kann. Die maximale Auflösung liegt bei etwa 1 nm, während sie bei der Lichtmikroskopie bei Verwendung von blauem Licht etwa 0,4 μm beträgt. Dieser Unterschied liegt darin begründet, dass bei einem Lichtmikroskop elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich (mit Wellenlängen von etwa 400 bis 700 nm) benutzt wird, während ein Elektronenstrahl eine deutlich kleinere Wellenlänge aufweist (bei 100 keV Elektronenenergie etwa 0,004 nm). ^[55]

Aufbau und Funktion des REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Oberfläche mit Hilfe eines sehr fein gebündelten Elektronenstrahls zeilenweise abgetastet. Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen der Probe und den Elektronen, welche zu elektrischen Signalen verarbeitet werden und dann ein Bild erzeugen. Das System (Abb. 4.5) steht dabei unter Hochvakuum. ^[56]

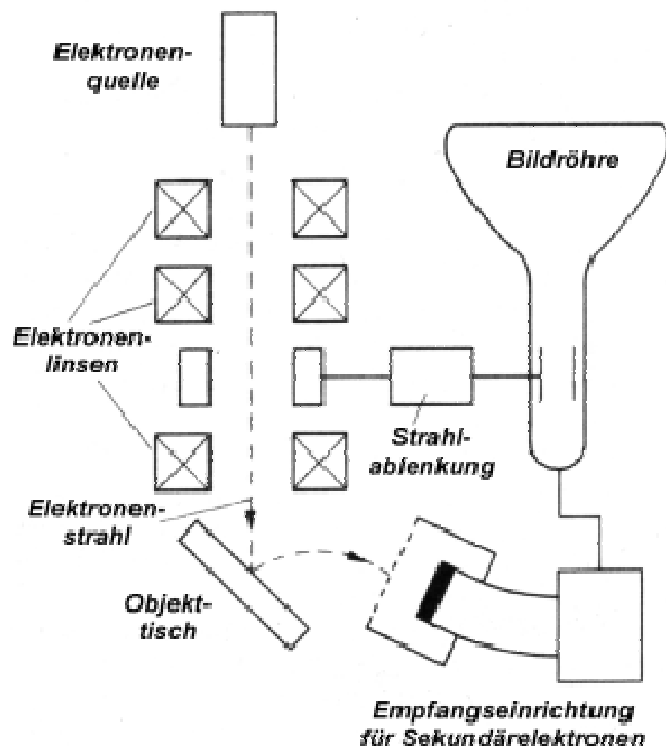


Abb. 4.5 Schematischer Aufbau eines REM. ^[51]

Durch das Erhitzen eines Wolframdrahtes (Kathode in Elektronenquelle) wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der durch einen Steuerzylinder fokussiert und durch eine Anode beschleunigt wird. Anschließend passiert der Primärelektronenstrahl elektromagnetische Spulen, dadurch erfährt der Strahl eine feine Bündelung und trifft fokussiert auf das Objekt auf. Mit Hilfe eines XY-Ablenkensystems wird ein Zeilenraster erzeugt, die Objektoberfläche wird durch den primären Elektronenstrahl Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgetastet.

Durch das Auftreffen eines Elektrons auf die zu untersuchende Probenoberfläche kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen mit dem Kern und den Elektronen der Probenatome. Hierbei wird zwischen elastischen und unelastischen Wechselwirkungen unterschieden. Unter elastischen Wechselwirkungen werden Zusammenstöße verstanden, bei denen es zu einer Änderung der Richtungskomponente der Elektronen kommen kann, jedoch kaum kinetische Energie übertragen wird, das heißt, keine wesentliche Änderung der Geschwindigkeit erfolgt. Durch eine Vielzahl solcher Zusammenstöße kann ein Teil der Elektronen jedoch ausreichend Energie verlieren, so dass die Potentialbarriere an der Objektgrenze nicht mehr überwunden werden kann und das betreffende Elektron in der Probe verbleibt. Dieser Effekt ist aber nicht erwünscht, da ein Teil der Elektronen verloren geht und es zu Aufladungseffekten an der Probe kommen kann. Ein großer Teil der Elektronen tritt jedoch als so genannte rückgestreute Elektronen wieder aus der Objektoberfläche aus. Hierbei zeigt der rückgestreute Strahl einen um einiges größeren Strahldurchmesser als der einfallende Strahl. Beispielsweise erzeugt ein Primärstrahl von 5 nm einen rückgestreuten Strahl mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern, so dass diese Problematik den limitierenden Faktor für die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops darstellt.

Als unelastisch werden Wechselwirkungen bezeichnet, die durch Energieübertragung einen Einfluss auf die Richtung der Elektronen ausüben. In diesem Fall werden Sekundärprodukte, wie z. B. Sekundärelektronen, Röntgenstrahlen, Wärme, Licht und *Auger-Elektronen* emittiert. Ein Teil dieser Sekundärprodukte lässt sich wegen ihrer Eigenschaften, wie z. B. der charakteristischen Röntgenstrahlung, für analytische

Aufgabenstellungen nutzen. So kann neben den emittierten Elektronen zur Bilderzeugung auch die entstehende Röntgenstrahlung für die Elementaranalyse eingesetzt werden.

Für die Rasterbildgenerierung spielen hauptsächlich die unelastischen Streuungen der Elektronen in der Probe eine Rolle, insbesondere die dabei entstehenden Sekundärelektronen. Diese werden durch Wechselwirkungen zwischen den energiereichen Elektronen des Strahls und den schwach gebundenen Elektronen im Leitungsband des Festkörpers erzeugt. Dadurch kommt es zur Freisetzung von Leitungselektronen mit durchschnittlichen Energien von nur 3 bis 5 eV. Wegen ihrer geringen Energie werden die Sekundärelektronen von der positiven Spannung am Faradaybecher des Everhart-Thornley-Detektors (einem Szintillationszähler) angezogen, so dass der größte Teil der emittierten Sekundärelektronen detektiert werden kann. Aus diesem Grunde wird das Standardbild hauptsächlich auf Basis von Sekundärelektronen erzeugt. Zwar werden Sekundärelektronen im gesamten Wechselwirkungsvolumen des Strahls mit der Probe erzeugt, diese werden jedoch wegen ihrer geringen Energie leicht absorbiert. Lediglich die nahe der Oberfläche erzeugten Sekundärelektronen besitzen genügend Energie, um die Potentialbarriere an der Probenoberfläche zu überwinden und damit die Probe verlassen zu können.^[57,58]

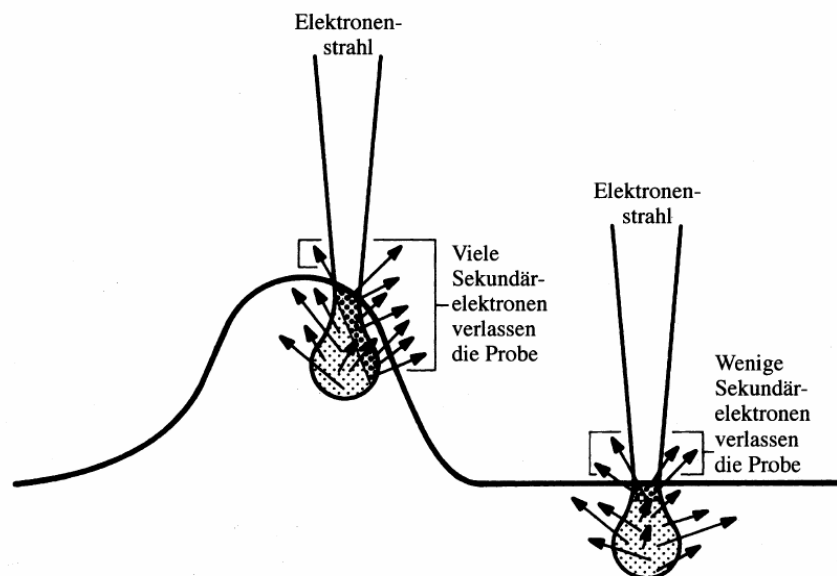


Abb. 4.6 Austrittstiefe der Sekundärprodukte.^[57]

In dem in Abb. 4.6 dargestellten Anregungsvolumen („Ionisations-Birne“), welches je nach Matrix auch eine Halbkugel ergeben kann, wird deutlich, dass im Durchschnitt nur wenige ($< 1\%$) der insgesamt erzeugten Sekundärelektronen diese Bedingung erfüllen. Die „Ionisations-Birne“ kann abhängig vom Material und dessen Dichte unterschiedliche Ausmaße zeigen. Erhebungen auf der Probenoberfläche bewirken einen kürzeren Austrittsweg der Elektronen als in flachen Bereichen. Es kommt zu Kanteneffekten, bei denen mehr Sekundärelektronen als in flachen Bereichen austreten können. Diese Bereiche erscheinen im Bild heller als andere. Dies ist der Grund, weshalb in der REM ein überwiegend topographisches Bild, jedoch ohne richtige Höhenkoordinaten, erzeugt wird. Da die Sekundärelektronen aus einem kleineren Volumen der Probe austreten (im nm-Bereich) als rückgestreute Elektronen (im μm -Bereich), liefert das Sekundärelektronenbild das Bild mit der höchsten Auflösung.^[59]

Wegen der Benutzung eines geladenen Partikelstrahls können im REM nur leitfähige Materialien untersucht werden. Beim Auftreffen der Elektronen auf nicht leitfähige Bestandteile, wie z. B. Oxidschichten oder sonstige Patinareste auf den historischen Gegenständen, können die Elektronen nicht abgeleitet werden und es kommt auf Grund von Aufladungseffekten und der daraus resultierenden Abstoßung des einfallenden Strahls zu einem verringerten Kontrast und großer Unschärfe, die eine Untersuchung unmöglich machen können. Diese Effekte lassen sich jedoch weitestgehend vermeiden, wenn die Probe durch Bedampfen mit einer optimalen Weise 10 bis 30 nm dicken, leitfähigen Schicht aus Gold oder Kohlenstoff überzogen wird. Eine solche Beschichtung stellt jedoch immer eine Veränderung der Objektoberfläche dar.

Da beim Beschuss der Probe als Sekundärprodukt auch Röntgenstrahlung entsteht, lässt sich dieses Analyseverfahren mit einer EDX-Einheit (Energy Dispersive X-Ray Analysis – energiedispersive Röntgenanalyse) zur Elementanalyse kombinieren. Gegenüber der μ -RFA können mit dem REM-EDX zwar auch leichte Elemente wie Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden, der durch die Bremsstrahlung

verursachte höhere Untergrund erhöht die Nachweisgrenzen jedoch deutlich um mehrere Größenordnungen. ^[60]

Grenzen des REM

Ein REM sieht nicht mit Licht, sondern mit Elektronen. Das elektronenoptische Bild kann nur die Topographie, nicht aber die Farbe eines Objektes, die sich durch die Wellenlänge des Lichtes definiert, wiedergeben. Die betrachteten Objekte erscheinen schwarz und weiß. Außerdem sind keine Untersuchungen an lebenden biologischen Objekten möglich, da die Proben in normalen REM-Anlagen wasserfrei sein müssen. Kammervolumen und Gewichtsbegrenzung des Gerätes beschränken die Größe der untersuchten Proben, deshalb wurde für die in der Arbeit untersuchten Objekte ein Großkammer-REM eingesetzt. ^[61]

3 Linearbeschleuniger für Elektronen

Linearbeschleuniger sind Teilchenbeschleuniger, bei denen elektrisch geladene Teilchen, wie Elektronen, Ionen oder Positronen, auf einer geraden Bahn beschleunigt und in einem Strahl gebündelt werden. In der Analytik werden Linearbeschleuniger hauptsächlich für PIXE-Messungen (Particle Induced X-Ray Emission) mittels beschleunigter Ionen eingesetzt. In der Teilchenforschung werden die beschleunigten Teilchen z. B. auf ein Target gerichtet und die bei der Kollision entstehenden Teilchen untersucht oder zwei Linearbeschleuniger aufeinander gerichtet und die auf diese Weise herbeigeführten Kollisionsreaktionen beobachtet. Ein Einsatz kann ebenfalls als Injektorsystem stattfinden, wobei die im Linearbeschleuniger beschleunigten Teilchen in einen weiteren Beschleuniger, meistens einen Ringbeschleuniger, geleitet werden, um dort deutlich höhere Geschwindigkeiten zu erreichen. Das Haupteinsatzgebiet für Linearbeschleuniger findet sich jedoch in der Medizin und der Industrie. Hierbei wird ein Elektronenstrahl beschleunigt und schlagartig abgebremst, so dass durch Verlust von kinetischer Energie Röntgenstrahlung entsteht. Diese kann in niedrigen Dosen zur Strahlentherapie von Krebstumoren oder in hohen Dosen zur Durchstrahlungsprüfung und Tomographie von dickwandigen Bauteilen genutzt

werden. Beispielsweise kann ein Beschleuniger mit 13 MeV Beschleunigungsenergie, wie im vorliegenden Fall eingesetzt, Stahlbauteile von über einem Meter Dicke durchleuchten. Die regelbare Eindringtiefe und Dosis eignet sich deshalb besonders gut zur zerstörungsfreien Untersuchung von Fehlstellen und Luftpfehlungen in industriellen Bauteilen und archäologischen Objekten. Durch die Verwendung unterschiedlicher Einstrahlwinkel lassen sich solche Fehlstellen genau lokalisieren. Die laterale Auflösung industrieller Geräte beträgt hierbei etwa 1mm, kann je nach Einsatzgebiet jedoch deutlich verbessert werden.^[62]

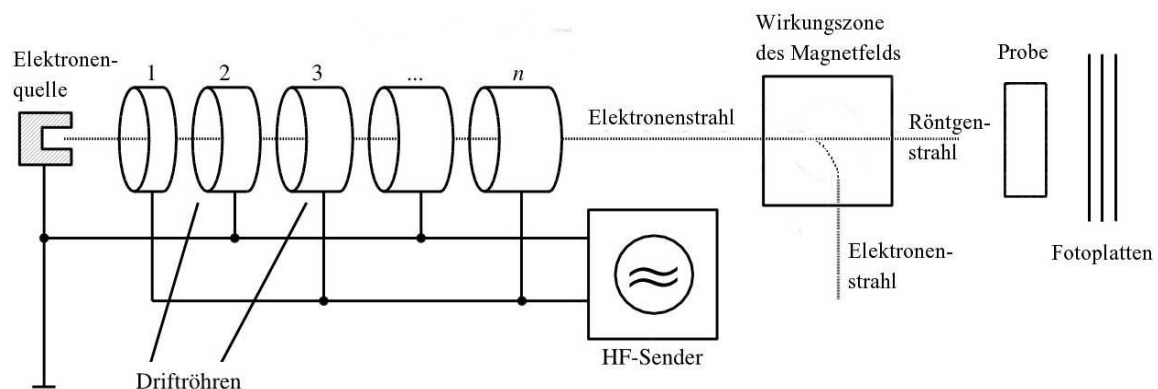


Abb. 4.7 Schematischer Aufbau eines Linearbeschleunigers.^[62]

Im Linearbeschleuniger für die Erzeugung von Röntgenstrahlung (Abb. 4.7) erfolgt die Beschleunigung von Elektronen in mehreren Beschleunigungselementen, den so genannten Driftröhren, zwischen denen sich Spalte befinden, in denen ein pulsierendes elektrisches Feld aufgebaut wird. Dieses ist so getaktet, dass die Elektronen beim Durchflug von einer Driftröhre zur anderen immer stärker beschleunigt werden. Die aufgenommene kinetische Energie wird jedoch nur in kleinen Schritten gesteigert, wobei wegen der zunehmenden Beschleunigung jede Röhre etwas länger sein muss als die vorige. Beim Passieren der Driftröhre gelangen die beschleunigten Teilchen durch eine Art Faradaykäfig, so dass das äußere Feld innerhalb weniger Nanosekunden ohne störende Einflüsse auf den Strahl umgepolt werden kann. Ein Betrieb bei Wechselspannung (Umpolung) erweist sich als notwendig, da es sonst zu einer Koronaentladung kommen würde. Eine Koronaentladung erfolgt, wenn das Potentialgefälle einen gewissen Wert überschreitet,

dieser jedoch nicht ausreicht, um eine Funkenentladung auszulösen. Es wird dabei eine Plasmaentladung in Luft bei Atmosphärendruck erzeugt, welche sich durch einen Lichtbogen äußert und durch Umwandlung in thermische Energie zum Verlust an kinetischer Energie führen würde.

Nach dem Passieren der Driftröhren kann der Strahl in einem starken Magnetfeld abgelenkt werden, so dass die Elektronen einen Teil ihrer Energie verlieren. Diese wird bei geeigneter Wahl der Beschleunigungsspannung und der Stärke des ablenkenden Magnetfeldes in Form von Röntgenstrahlung frei, die auf die zu durchleuchtende Probe trifft. Diese Röntgenstrahlung kann jedoch auch erzeugt werden, indem die beschleunigten Elektronen auf ein Target geleitet werden. Hinter der Probe werden lichtempfindliche Filme unterschiedlicher Körnung platziert, die eine unterschiedliche Empfindlichkeit aufweisen, so dass auf Grund des größeren erreichbaren Dichteumfangs Objekte stark variierender Dicke untersucht werden können. Wegen der hohen Energiedosen kann dieses Verfahren nicht digitalisiert werden, da alle bisher entwickelten elektrischen Detektoren der Langzeitbelastung nicht standhalten konnten. Die erzeugte Energiedosis wird in der Einheit rad angegeben und beträgt bei den in der Industrie eingesetzten Geräten üblicherweise 10 bis 100 Kilorad. 1 rad entspricht 0,01 Gray (Gy), wobei 1 Gray in Falle der erzeugten Strahlung der Äquivalenzdosis von einem Sievert (Sv) entspricht. Die durchschnittliche Strahlenbelastung eines Bundesbürgers entspricht pro Jahr 2 bis 3 mSv. Ab einer Dosis von 1 Sv treten beim Menschen ernsthafte gesundheitliche Störungen auf, ab 6 Sv bestehen nur noch geringe Überlebenschancen. ^[63,64]

4 Weißlichtoberflächenmesstechnik

Um die Probe zerstörungsfrei untersuchen zu können, wurde eine optische Messtechnik angewandt, da diese durch die Trennung von Messobjekt und Sensor die Oberfläche berührungslos abtasten kann.

Optimale Messsysteme zeichnen sich durch hohe Messgeschwindigkeit, eine zunehmende Verkleinerung der Messanlage, leichte Adaption, sowie digitale Messwerte aus, was die Auswertung erleichtert.

Sie werden allgemein eingeteilt in

- 1D – Messsysteme
- 2D – Messsysteme
- 2½D – Messsysteme
- 3D – Messsysteme

1D – Messsysteme

Bei 1D – Messungen werden einzelne Punkte auf dem Objekt vermessen. Dabei muss der Sensor linear zum Messobjekt beweglich sein. Um eine Objektfläche zu vermessen, muss der Sensor in zwei Richtungen beweglich sein, um mehrer Messschnitte aufnehmen zu können.

2D – Messsysteme

Der Liniensensor misst den Verlauf einer Linie auf dem Messobjekt. Um hiermit eine Fläche zu vermessen, muss der Sensor in eine Richtung beweglich sein.

2½D – Messsysteme

Die 2½D – Messsysteme arbeiten mit flächenhaft arbeitenden Sensoren, wodurch die Topographie der Oberfläche aufgezeichnet wird. Der Sensor kann jedoch nicht mechanisch bewegt werden, weshalb Hinterschneidungen des Messobjektes mit dieser Methode nicht erfasst werden können.

3D – Messsysteme

Analog zur 2½D – Messtechnik wird auch mit den 3D – Messsystemen die Topographie des Werkstücks erfasst. Jedoch ist hierbei eine mechanische Beweglichkeit des Sensors erforderlich, wodurch auch Hinterschneidungen in der Werkstoffgeometrie erfasst werden können. ^[65]

Triangulationsverfahren

Beim Triangulationsverfahren beleuchtet der Projektor das Messobjekt, was zu einem

Lichtpunkt auf der Oberfläche führt. Dieser wird auf dem Sensorelement, genauer auf der Mattscheibe der Kamera abgebildet.

Es wird also ein Dreieck zwischen Projektor, Lichtpunkt und Kamera aufgespannt. Dabei wird der Winkel zwischen Projektor und Kamera als Triangulationswinkel bezeichnet.

Um das System zu kalibrieren, werden der Abstand zwischen Projektor und Kamera und außerdem der Triangulationswinkel bestimmt.

Dadurch lassen sich bei der Messung die Koordinaten auf der Mattscheibe der Kamera in Raumkoordinaten auf dem Messobjekt umrechnen, wodurch dieses beschrieben werden kann.

Das Messsystem beruht demnach auf dem Aufeinandertreffen räumlicher Strahlen. Diese werden auf der Projektoreinheit durch die Beleuchtungsquelle und das Projektionszentrum sowie den Objektpunkt beschrieben. Auf der Kameraseite ist es wiederum der Objektpunkt, dazu das Projektionszentrum der Kamera und der auf der Verbindungsgerade liegende Punkt auf dem Sensorelement. Da beide Strahlen den Objektpunkt enthalten, lässt sich über das Triangulationsdreieck die Lage des Objektpunktes beschreiben. Dafür gibt es verschiedene Verfahren.^[66]

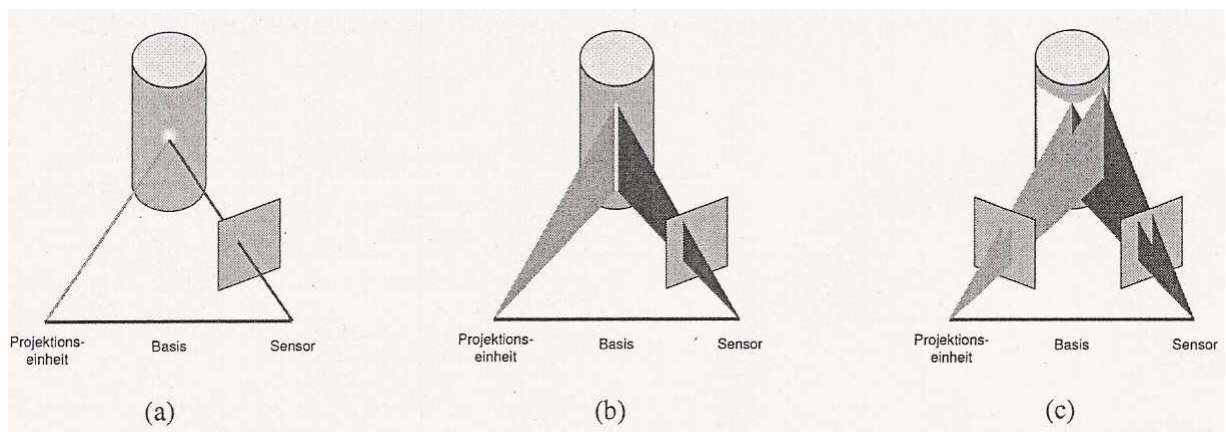


Abb. 4.8 aktive Triangulationsverfahren
a: Punkt-Messung, b: 2D-Messung, c: 3D-Messung.^[66]

Punktmessung

Bei der Punktmessung wird nur ein einziger Lichtstrahl auf die Oberfläche des Messobjektes projiziert. Die Lage dieses Punktes lässt sich mit Subpixelgenauigkeit

bestimmen. Wegen seiner guten Fokussierbarkeit wird dafür meist Laserlicht eingesetzt (Abb. 4.8a).

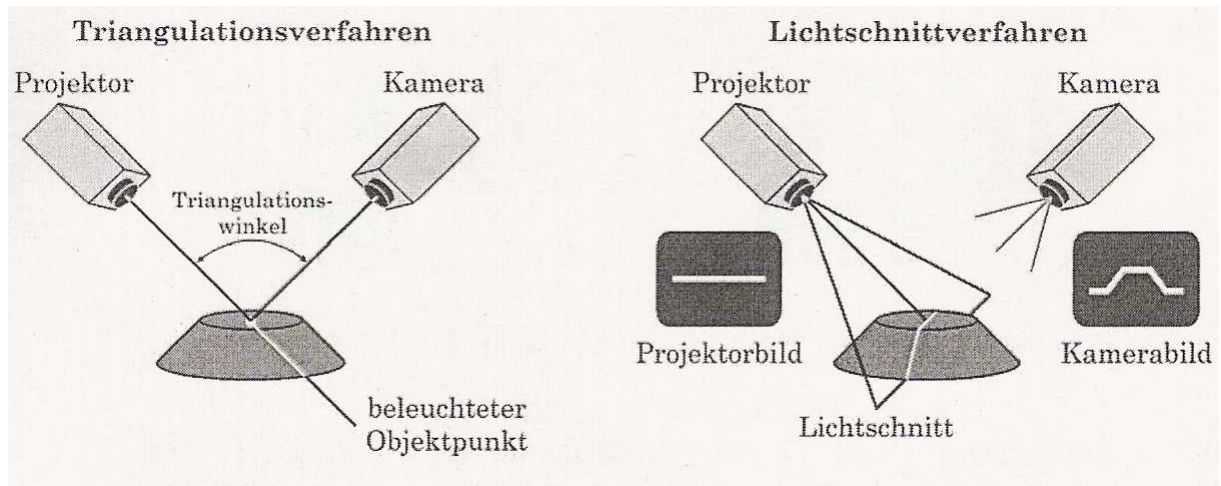


Abb. 4.9 Triangulations- und Lichtschnittverfahren. ^[66]

Lichtschnittverfahren

Bei dem in Abb. 4.9 rechts bzw. in Abb. 4.8b dargestellte Lichtschnittverfahren (2D – Messung) wird nicht nur ein einzelner Lichtstrahl sondern ein ganzes ebenes Bündel erzeugt, wodurch dann eine gerade Linie als Projektorbild resultiert. Auch dafür wird meist ein Laserstrahl verwendet, welcher durch eine Zylinderlinse aufgeweitet wurde. In Abhängigkeit von der Geometrie des Messobjektes und des Triangulationswinkels wird ein verzerstes Kamerabild aufgenommen. Daraus werden dann die Koordinaten berechnet, welche das Messobjekt beschreiben.

Die Verwendung von Laserlicht bietet den Vorteil größerer Schärfentiefe und ermöglicht zusätzlich den Einsatz von spektralen Filtern, mit denen die Störung durch Umgebungslicht verringert werden kann.

Streifenprojektion

Die Streifenprojektion, engl. *fringe projection*, bildet wiederum einen Spezialfall des Lichtschnittverfahrens, indem die Oberfläche des Messobjektes mit mehreren parallelen Lichtbündeln bestrahlt wird. Dies führt zu einer flächenhaften Erfassung des Messobjektes (2½- und 3D). Es können auch flächenhafte Muster verwendet

werden, welche durch ein statistisches Dia oder einen computergesteuerten Mustergenerator, z.B. eine LED, erzeugt werden können.

Diese Systeme sind meistens schneller als das Lichtschnittverfahren, jedoch weisen sie eine geringere Schärfentiefe und eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Umgebungslicht auf. ^[67]

Graycode

Besonders wichtig ist bei der Streifenprojektion, dass die Streifen einwandfrei zugeordnet werden können. Dabei wird häufig eine Streifensequenz projiziert, welche mit einem Streifen beginnt und die folgenden Streifen immer feiner werden. Für die Kodierung der Streifensequenzen wird meistens der Graycode verwendet. Beim so genannten Graycode handelt es sich um einen spezieller Binärkode, bei dem immer nur der Wert eines einzigen Bits geändert wird. ^[68]

Tab. 4.1 3-Bit-Gray- und Binärkode. ^[68]

dezimal	Graycode	Binärkode
0	0 0 0	0 0 0
1	0 0 1	0 0 1
2	0 1 1	0 1 0
3	0 1 0	0 1 1
4	1 1 0	1 0 0
:	:	:

Phase shift

Besonders geringe Höhenänderungen auf der Oberfläche des Messobjektes lassen sich nur schwer feststellen, da diese lediglich zu sehr geringen Verschiebungen der von den Streifen erzeugten hell/dunkel-Kanten führen. Um diese besser erkennen zu können ist eine Vergrößerung der Auflösung notwendig, welche durch ein Phasenverschiebungsverfahren (engl. *Phase shift*) erreicht wird. Es wird dabei ein

\cos^2 -förmiger Intensitätsverlauf für das letzte Streifenbild der Graycode-Sequenz erzeugt. Jedes folgende Bild innerhalb der Sequenz ist dann im Vergleich zum vorherigen um einen Bruchteil der Wellenlänge in seinem Verlauf phasenverschoben. Dies wird unten im rechten Bild von Abb. 4.10 dargestellt. Die Grafik zeigt vier Bilder einer Phasenverschiebungs-Sequenz bei denen der Verlauf um ein Viertel der Wellenlänge verschoben ist.

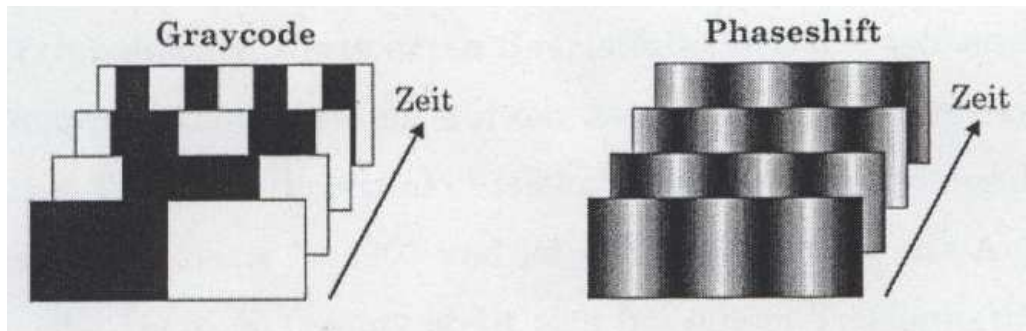


Abb. 4.10 Streifenprojektion – Graycode und Phase shift. ^[66]

Einfluss des Triangulationswinkels

Das Triangulationsverfahren basiert auf der Ausrichtung eines Projektors zu einer Kamera in einem bestimmten Winkel. Der Triangulationswinkel liegt typischerweise zwischen 15° und 90° . Von ihm hängt auch die Auflösung ab, wobei die beste Auflösung bei einem Winkel von 90° erreicht wird.

Besonders die Erfassung steiler Kanten mit ausreichender Auflösung erweist sich als schwierig. Gerade bei großen Triangulationswinkeln kann es oft zu Abschattungen kommen. Daher muss ein Kompromiss zwischen Auflösung und den zu erfassenden Geometriebereichen des Messobjektes gefunden werden.

Für die untersuchten Stempelprägeflächen werden 3D-Messsysteme der Weißlichtoberflächenmesstechnik eingesetzt.

5 Metallographische Untersuchungen

Aufgabe der Metallographie ist die qualitative und quantitative Beschreibung des Gefüges metallischer Werkstoffe. Darunter soll die Ermittlung und Bestimmung der Art, Menge, Größe, Form, örtlichen Verteilung, von Orientierungsbeziehungen und der Realstruktur der Gefügeelemente bzw. -bestandteile vorwiegend mit Hilfe direkt

abbildender mikroskopischer Verfahren verstanden werden. Die umfassende Charakterisierung des Gefüges wird mit der Absicht durchgeführt, Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Konstitution, technologischen Prozessen zur Gewinnung bzw. zur Nachbehandlung metallischer Körper und der Gefügeausbildung aufzuklären sowie auf dieser Grundlage die Eigenschaften und das Beanspruchungsverhalten metallischer Werkstoffe bzw. Werkstücke verstehen zu helfen. In diesem Sinn stellt sie einen wichtigen Methodenkomplex der Werkstoffwissenschaft zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Technologie (Gewinnung, Be- und Verarbeitung), Struktur und Eigenschaften sowie des Einsatzverhaltens metallischer Werkstoffe dar.

Wichtigstes Instrument der Metallographie ist nach wie vor das Lichtmikroskop, dessen technische Vervollkommnung seit dem Ende des 19. Jahrhunderts erst die Herausbildung der Metallographie als eine selbständige wissenschaftliche Untersuchungsrichtung ermöglicht hatte. Darüber hinaus bezieht man in der jüngeren Vergangenheit zunehmend Transmissionselektronenmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie ein, die sich durch ein erhöhtes Auflösungsvermögen bzw. relativ große Schärfentiefen auszeichnen.

Die quantitative Gefügebeschreibung (quantitative Metallographie) hat sich in der Vergangenheit, ausgehend von einfachen Verfahren zur Bestimmung von Korngrößen- und Volumenanteilen aus dem metallographischen Schliffbild, durch Einbeziehung der stochastischen Geometrie sehr rasch entwickelt. Moderne Verfahren der Bildanalyse, wie sie mit software-orientierten Gefüge- bzw. Bildanalysatoren realisiert werden können, sind heute in der metallographischen Praxis Standard.

Bei der umfassenden Charakterisierung des Gefüges metallischer Werkstoffe allein mit mikroskopischen Methoden stößt man häufig auf Schwierigkeiten bei der Feststellung der Art und der Menge von Gefügebestandteilen (Phasen), bei der Ermittlung von Orientierungsbeziehungen im kristallographischen Sinn oder auch bei der Charakterisierung von kleinen Ausscheidungen. In diesen Fällen können die Röntgen- und die Elektronenbeugung sowie die Elektronenstrahlmikroanalyse zur Informationsgewinnung eingesetzt werden.^[33]

Kapitel 5 Ergebnisse und Diskussion

1 Ergebnisse aus physiko-chemischen und analytischen Untersuchungen

Im Rahmen des Projektes gelangten verschiedene historische Medaillenstempel aus dem 17. Jh. bis 19. Jh. mit Stahlqualitäten aus 3 Jahrhunderten zur Untersuchung. Die vollständige Übersicht mit Bildnachweisen und Zuordnung der Nummerierungen ist in Anhang V zusammengestellt. Die Untersuchungsobjekte stammen aus dem Historischen Museum Hannover. Die Erhaltungsgrade der Stempel liegen zwischen prägefrisch bis stark korrodiert, es lagen ganze, gerissene und zersplitterte Objekte vor. Die Stempel besaßen zudem deutliche Unterschiede im Korrosions- und Schädigungsgrad. Dies wird in Abb. 5.1 verdeutlicht.



Abb. 5.1 Beispiele für die Unterschiede der einzelnen Stempel in Größe, Form (siehe Größenskala unter den Stempeln), Erhaltungsgrad und Korrosionsgrad. Die Namen der Stempelschneider sind unter den Stempeln angegeben, die Nummern entsprechen der Katalogisierung im Historischen Museum Hannover.

Der große kunsthistorische und museale Wert der Untersuchungsobjekte erforderte eine spezielle und sehr sorgfältige Probenpräparation. Dies bedeutet, dass weder die Korrosion noch die sich über Jahrhunderte ausgebildete Patina entfernt werden durften. Eine Großzahl der Stempel war mit diversen Wachsen, Ölen und Harzen beschichtet, welche zum Korrosionsschutz dienten.

Standardreinigung

Bei der Standardreinigung wurden die Oberflächen der Stempel deshalb vorsichtig mit in Ethanol angefeuchteten Wattestäbchen und speziell fusselfreien Weichtüchern entfettet und gereinigt. Anschließend wurden die gereinigten Objekte mindestens 12 Stunden an Luft getrocknet. In den folgenden Abschnitten werden die Messergebnisse für die historischen Medaillenstempel mit unterschiedlichen Messverfahren diskutiert.

1.1 μ -Röntgenfluoreszenzanalysen

Ziel der Messungen mittels μ -RFA war es, die chemische Zusammensetzung (Hauptkomponenten, Nebenbestandteile und wenn möglich Spurenelemente) der Medaillenstempel zu ermitteln. Weiterhin sollten Elementverteilungsuntersuchungen auf den Prägeflächen durch Mapping mit μ -RFA durchgeführt werden. Die untersuchten Stempel wurden nach dem oben beschriebenen normalen Standardreinigungsprozess gereinigt. Für die Messungen wurde das Gerät „Eagle μ -Probe II“ der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH eingesetzt. Die Kapillaroptik bestand aus einer Polykapillare, die bei einer Energie von 5,9 eV eine Spotgröße von 50 μm erzeugt. Die genauen Geräteparameter sind in Anhang. 4.1 (Geräteparameter der μ -RFA) zusammengestellt.

1.1.1 Punktmessungen

a) Referenzmaterialien

Da die Quantifizierung der Elementgehalte für die historischen Stempel mit den Fundamentalparametern nach verschiedenen Elementlinien beim verwendeten Messgerät besonders bei Eisengehalten zwischen 80 und 99 Gewichtsprozent eine Schwankung von bis zu 20 Gew-% ergab, war eine Kalibrierung mit Standards ähnlicher Matrix zwingend notwendig. Hierfür wurden 7 Standards (Hersteller BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und Materialprüfung, Abb. 5.2) mit variierenden Verhältnissen dieser Elemente eingesetzt.



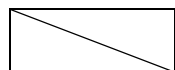
Abb. 5.2 Beispiel für Referenzmaterial der BAM aus Stahl oder Gusseisen

Die μ -RFA-Messungen erfolgten bei 40 kV Beschleunigungsspannung, 50 μ A Röhrenstrom, 35 μ s Amplitudenzeit (Formungszeit) und 1500 s Beobachtungszeit. Die Totzeit variierte durchschnittlich zwischen 10 und 90%, wobei die Bedingungen so gewählt wurden, dass aus dem bei etwa 85-95% liegenden Eisengehalt (durchschnittlicher Gehalt der Untersuchungsobjekte) eine Totzeit von ca. 33% resultierte. Pro Standard wurden 25 Messpunkte ausgewählt und alle Standards kurz hintereinander vermessen, so dass ein Einfluss veränderter Messbedingungen auf die Ergebnisse, wie z.B. der Energiekalibrierung, ausgeschlossen werden konnte. Die Werte wurden anschließend gemittelt.

Die zertifizierten Werte für die Standards sind in Tab. 5.1.1 ausführlich dargestellt. Die mit μ -RFA ermittelten Elementgehalte in den Standards sind in Tab. 5.1.2 ausführlich dargestellt.

Tab. 5.1.1 Zertifizierte Werte für die Standards. (Quelle: Bundesanstalt für Materialforschung und Materialprüfung)

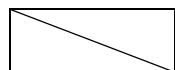
Element Standard	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	Ga	Nb	Cu	Pb
090-1	0,281%	0,226%	0,0128%	0,0095%	0,121%	0,0089%	< BG	99,065%	22,8 µg/g	4,3 µg/g		23,9 µg/g
035-2	0,216%	0,305%	0,0038%	0,0111%	0,0104%	0,0056%	0,0190	99,370%			0,0085%	
058-2	0,1080%	1,186%	0,0098%	0,1712%	0,1211%	0,0589%	0,199%	97,866%			0,261%	
098-1	0,0005	< BG		0,0003	0,0057%	0,0009%		99,993%				
179-2	0,579%	0,539%	0,0267%		1,08%	0,070%	0,078	95,426%	12,9 µg/g	14,4 µg/g	0,111%	1,3 µg/g
186-1	1,72%	0,87%	0,022%	0,035%	0,218%	0,048%	0,190%	96,581%			0,281%	
271-1	0,923%	0,437%	0,0120%	0,00045	5,002%	1,247%	0,1552%	91,142%			0,1371%	



Element nicht enthalten

Tab. 5.1.1 Zertifizierte Werte für die Standards. (Quelle: Bundesanstalt für Materialforschung und Materialprüfung).

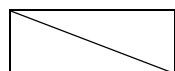
Element Standard	Sb	Zn	Bi	Cd	Te	Tl	Ti	Al	As	V	W	Co
090-1	9,0 µg/g	20,9 µg/g	0,2 µg/g	0,2 µg/g	2,0 µg/g	1,0 µg/g				0,204%		
035-2							0,0030%	0,0193%	0,0017%			
058-2									0,0095%			
098-1												
179-2	17,5 µg/g	2,3 µg/g	0,3 µg/g	0,3 µg/g	2,0 µg/g					0,188%	1,87%	
186-1								0,014%				
271-1							0,0020%	0,0234%	0,0057%	0,850%	0,0054%	0,0139%



Element nicht enthalten

Tab. 5.1.2 Mit μ -RFA ermittelte Elementgehalte in den Gusseisen- und Stahlstandards (Gew-%). (Quelle: Bundesanstalt für Materialforschung und Materialprüfung)

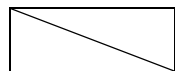
Element Standard	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	Ga	Nb	Cu	Pb
090-1	0,419%	0,350%	0,040%	0,010%	0,259%	0,039%	0,048%	97,144%	0,016%	0,033%		0,139%
035-2	0,354%	0,405%	0,030%	0,012%	0,140%	< BG	0,021%	98,434%			0,042%	
058-2	0,175%	1,254%	0,048%	0,030%	0,242%	< BG	0,189%	97,708%			0,298%	
098-1	0,231%	0,085%		0,124	0,132%	0,020%		99,406%				
179-2	2,132%	0,612%	0,131%		1,244%	0,134%	0,080%	92,288%	0,018%	0,015%	0,154%	0,113%
186-1	1,492%	0,944%	0,037%	0,094%	0,359%	0,110%	0,166%	96,142%			0,320%	
271-1	1,242%	0,527%	0,089%	0,849%	5,348%	4,104%	0,141%	85,668%			0,153%	



Element nicht enthalten

Tab. 5.1.2 Mit μ -RFA ermittelte Elementgehalte in den Gusseisen- und Stahlstandards (Gew-%) der BAM.

Element Standard	Sb	Zn	Bi	Cd	Te	Tl	Ti	Al	As	V	W	Co
090-1	0,006%	0,167%	0,154%	0,748%	0,018%	0,187%				0,230%		
035-2							0,105%	0,405%	0,023%			
058-2									0,057%			
098-1												
179-2	0,081%	0,156%	0,152%		0,071%					0,203%	2,417%	
186-1								0,338%				
271-1							0,135%	0,374%	0,029%	0,822%	0,394%	< BG



Element nicht enthalten

In Tabelle 5.2 sind die Elemente, für die akzeptable Kalibrationsgeraden mit Hilfe der Standards erhalten wurden, zusammengestellt. Alle anderen in den Proben vermessenen Elemente ergaben Korrelationen von $R^2 \leq 0.919$ und diese wurden deshalb nicht für eine Quantifizierung in den Stempelproben verwendet.

Tab. 5.2 Kalibrierkurven der Gusseisen- und Stahlstandards mit Geradengleichungen, R^2 und Nachweisgrenze (in Gew-%).

Element	Geradengleichung	R^2	NWG
Mn	$y = 0,965x + 0,001$	0,998	0,0072%
Cr	$y = 1,039x + 0,001$	1,000	0,00233%
Ni	$y = 0,888x + 4E-05$	0,992	0,09878%
Cu	$y = 1,015x + 0,000$	0,992	0,0059%
Fe	$y = 1,529x - 0,531$	0,954	

Die Nachweisgrenze von Ni liegt um mehr als 1 Größenordnung höher im Vergleich mit den anderen Elementen. Ursache dafür ist, dass der K-Peak von Ni zu nah am K-Peak von Fe liegt, der die größte Intensität im Spektrum besitzt. Wegen der dadurch auftretenden Peaküberlappung kann Ni nur sehr schlecht nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4, Seite 57).

R^2 der Regressionskurve von Fe ist schlechter als die der anderen Elemente. Wegen des angewandten Verfahrens für die Datenbehandlung konnte Fe nicht präziser bestimmt werden. Bei dem für die Arbeit verwendeten Gerät kann bis zum Element Si nur eine semiquantitative Analyse durchgeführt werden. Die Konzentrationen der leichten Elemente, wie C, N, O und Al sowie Si beeinflussen jedoch die Zusammensetzung der Matrix, wovon die Genauigkeit der Bestimmung für das Element Fe ebenfalls abhängt, wenn man die gemessenen Gehalte aller quantifizierten Elemente im Anschluss der Bestimmung auf 100% normiert, um den Fe-Gehalt zu ermitteln.

Die Nachweisgrenze wurde nach der Kalibriermethode ausgerechnet. Hierfür wurden 7 Standards eingesetzt, wobei ein Standard als Blindwert fungierte. Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$\text{NWG} = (k \cdot S_B) / b \quad (5.1)$$

$k=3$ (relative Ergebnisunsicherheit von 33 %)

S_B : Standardabweichung der Messwerte der Blindproben

b : Steigung der Kalibrierkurve

Die Einstellung der Fundamentalparameter des verwendeten Gerätes hat deutlichen Einfluss auf die Messergebnisse in der Eisenmatrix. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Proben ist unterschiedlich bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Je höher die Spannung ist, desto tiefer kann die Strahlung ins Material eindringen, und umso mehr Informationen über die Bulkzusammensetzung des Materials werden erhalten. Es ist immer zu erwarten, dass für verschiedene Elemente, wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ein Konzentrationsgradient von der Probenoberfläche bis ins Innere des Materials auftritt, da diese Elemente wegen der Korrosion der Oberfläche mit zunehmendem Alter vor allem an der Oberfläche zu finden sein werden und weniger im Inneren des Materials. Auch die Handhabung der Stempel durch die Mitarbeiter der Prägwerkstatt trägt zu einer oberflächlichen Anreicherung dieser und weiterer Elemente durch Verschmutzung und Schweiß bei. Die Informationen über die Materialzusammensetzung stammen wegen der relativ hohen mittleren Ordnungszahl des Materials vorwiegend von den Oberflächen der Standards bzw. der Stempel, das heißt aus nur wenigen Mikrometern Tiefe. Die Ergebnisse für die Stempel werden zwar durch Kalibration mit geeigneten Standards erhalten, aber deren Oberfläche ist wesentlich sauberer und nicht korrodiert, so dass in diesen geringere O-, N- und S-Gehalte in der Oberschicht, verglichen mit den Stempeln mit sehr stark korrodierter Oberfläche, zu erwarten sind. Die mit μ -RFA erhaltenen Ergebnisse für die Materialzusammensetzung der Stempel werden daher fehlerbehaftet bezüglich Überschätzung an O, N und S sein. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und

Kohlenstoff sind die Begleitelemente, die für die Stahl- und Gusseisenqualität eine wichtige Rolle spielen. Roheisen enthält je nach Ausgangszusammensetzung des Erzes etwa 4% Kohlenstoff, 2% Mangan, 1% Silicium, 0,5% Phosphor und 0,05% Schwefel. Ein solches Roheisen ist vor allem wegen seiner hohen Gehalte an Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel bruchempfindlich und nicht verformbar. Phosphor gelangt im Wesentlichen über das Erz in das Roheisen. Er löst sich in der festen Eisenmatrix und verursacht eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit und eine Erhöhung der Übergangstemperatur in einem solchen Maß, dass generell, insbesondere aber im Hinblick auf rissfreies Schweißen oder Härten, möglichst niedrige Phosphorgehalte angestrebt werden. Außerdem trägt Phosphor zur Versprödung beim Anlassen bei. Der Schwefelgehalt des Eisens kann heutzutage dem Erz, den Zuschlägen, dem Hochofenprozess oder Bestandteilen des Schrotts entstammen, während er bei historischen Stempeln hauptsächlich aus einer Kontamination durch den Hersteller, aus der Luft und von Oxidationsmitteln stammen konnte. Schwefel ist in festem Eisen nur in äußerst geringen Mengen löslich, er bildet mit Eisen eine bei knapp 1200°C schmelzende Verbindung FeS. Dieses vergleichsweise niedrigschmelzende Sulfid FeS ist spröde. Die maßgebenden Eigenschaften von Eisensulfid, nämlich Sprödigkeit und niedriger Schmelzpunkt, bewirken bei den Stempelmaterialien Bruchempfindlichkeit sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen. Sauerstoff gelangt durch Kontakt mit der Atmosphäre in und an die Stempel. Im festen Eisen liegt der Sauerstoff wegen außerordentlich geringer Löslichkeit in oxidischer Form vor. Er wirkt schon bei niedrigen Gehalten stark versprödend und muss auch wegen seines ungünstigen Zusammenwirkens mit Schwefel bei der Auslösung von Heißrissigkeit entfernt werden.

b) Messungen auf den Stempeln

Am Beispiel des Stempels 51b (Abb.5.3), der von dem Stempelschneider bzw. Medailleur Ehrenreich Hannibal (1671-1741) hergestellt wurde, soll erläutert werden, wie die Messungen durchgeführt wurden und welche Interpretationen aus den Daten

möglich waren. Zuerst soll kurz der historische Hintergrund beleuchtet werden. Dieser Stempel diente zur Herstellung einer Medaille anlässlich einer Thronfolge und trägt die folgende Stempelinschrift (Rs).:

NEC ASPERA TERRENT
SVCCCESSIO ELECTORALIS
MDCCXXVII
E. H

Nachdem Georg Ludwig (Kurfürst von Hannover 1698-1727, ab 1714 als Georg I., König von Großbritannien und Irland) gestorben war, folgte ihm 1727 sein Sohn Georg August (reg. 1727-1760) als König Georg II. nicht nur auf dem britischen Thron, sondern wurde zugleich auch Kurfürst von Hannover. Zur Erinnerung an den Regierungsantritt in den Kurlanden wurde diese Medaille im Jahre 1732, also erst fünf Jahre später geprägt. Die Datierung geht auf Aktenforschungen von Eduard Fiala aus dem Jahre 1912 zurück. Die Jahreszahl auf dem Stempel ist etwas irritierend, weil sie sich auf das Ereignis und nicht auf den Auftrag bzw. das Herstellungsdatum bezieht.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Stempelmateriale muss die unterschiedliche Qualität von Stempelkörper und Prägefläche berücksichtigt werden. Bei jedem Stempel wurden daher auf dessen Prägefläche 20 statistisch gut verteilte Punkte gemessen. Zusätzlich wurden auf jeder Seite je 10 Punkte, insgesamt also 40 Punkte ebenfalls statistisch gut verteilt gemessen. Die Materialeigenschaften von den Stempelkörpern und Prägeflächen sind unterschiedlich, da die Prägeflächen für die Produktion aufgehärtet worden sind, um höhere Festigkeit und Zähigkeit zu erhalten. Für den Stempelkörper ist dagegen die Elastizität gegenüber der auftretenden Kraftbelastung, die außerordentlich hoch ist, wichtiger.

Ein typisches Spektrum für einen dieser Messpunkte zeigt Abbildung 5.4. Aus den bei der Röntgenfluoreszenzanalyse erhaltenen Intensitäts-Energie-Diagrammen wurden die Intensitäten für die Quantifizierung der identifizierten Elemente entnommen und

für die jeweiligen Stempelflächen gemittelt. Die Konzentrationen wurden über die mit Hilfe der Gusseisen- und Stahlstandards ermittelten Kalibriergeraden berechnet.



Abb. 5.3 Durchführung der μ -RFA-Messungen an dem Stempel für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 867.

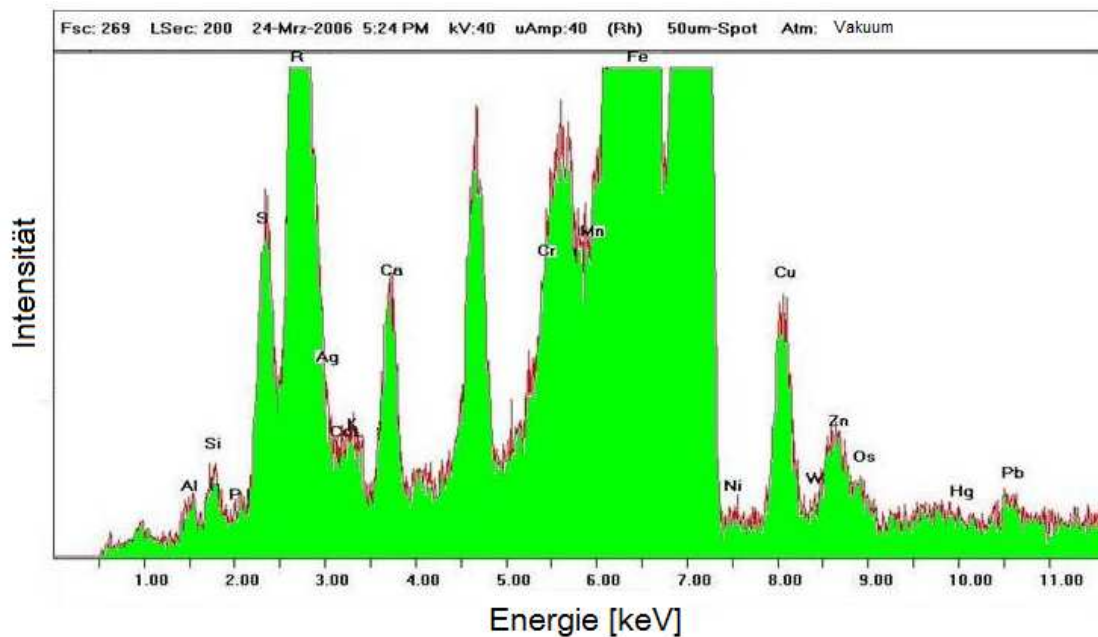


Abb. 5.4 Intensitäts-Energie-Diagramm der μ -RFA-Messung an Stempel 51b.

Die mit Hilfe der in Tab. 5.2. zusammengefassten Kalibrationsgeraden erhaltenen Messergebnisse sind exemplarisch für Stempel 51b in der folgenden Tabelle 5.3 dargestellt. Alle anderen Konzentrationsangaben wurden unter Zuhilfenahme des Fundamentalparametermodells des Messgerätes ermittelt.

Tab. 5.3 Elementgehalte und relative Standardabweichungen (RSD) für die μ -RFA-Messung an Stempel 51b.

Elemente	Prägefläche		Seitenflächen	
	Gew%	RSD	Gew%	RSD
Al	1,242	19,97%	1,606	66,17%
Si	0,548	93,05%	1,148	115,38%
P	0,050	58,04%	0,251	47,24%
S	0,317	98,29%	2,833	46,38%
Cd	1,292	28,21%	0,738	47,67%
K	< BG	-	0,109	102,60%
Ca	0,097	101,29%	0,309	76,33%
Cr	0,198	10,63%	0,180	18,36%
Mn	0,247	17,52%	0,262	17,50%
Ni	< BG	-	0,011	77,61%
Cu	0,120	66,36%	0,153	41,73%
W	0,306	20,54%	< BG	-
Zn	0,092	27,23%	0,084	39,91%
Os	< BG	-	0,056	74,22%
Au	0,065	114,31%	< BG	-
Pb	< BG	-	0,279	51,74%

Bei den Ergebnissen in Tab. 5.3 fällt auf, dass die RSD-Werte für fast alle Elemente sehr groß sind. Dies kann verschiedene Ursachen haben. (1) Die Elemente können einerseits inhomogen über die Probe verteilt vorliegen, zum Beispiel Au auf der Prägefläche; (2) einige Messergebnisse liegen unmittelbar an der Nachweisgrenze des verwendeten Messgerätes (z.B. für Si); (3) es treten Peaküberlappung auf, wodurch die Quantifizierung erschwert wird (z.B. kann Ni nur sehr schlecht quantifiziert werden, weil der K_{α} -Peak (7,478 keV) von Ni zu nah am K_{β} -Peak (7,058 keV) von Fe liegt, der eine sehr große Peakintensität besitzt).

In den Tabelle 5.4 und 5.5 sind für ausgewählte Elemente die mit μ -RFA ermittelten Gehalte zusammengefasst und für einen Stempelhersteller, hier Ehrenreich Hannibal, dargestellt. Dafür wurden die Mittelwerte aller vermessenen Stempel und die relative Standardabweichung zusammengestellt.

Tab. 5.4 Vergleich der Elementgehalte in der Stempelprägefläche von Stempeln des Graveurs Ehrenreich Hannibal (Angaben in Gew%)

Stempel	Al	Si	P	S	Cd	Ca	Cr	Mn	Cu	W	Zn
5a	1,350	0,684	0,059	0,360	1,154	0,123	0,205	0,240	0,240	0,314	0,159
5b	0,981	0,576	0,072	0,562	1,179	0,122	0,209	0,336	0,124	0,252	0,131
8b	0,895	0,324	0,073	0,060	1,602	0,027	0,194	0,257	0,072	0,299	0,076
10a	0,808	0,311	0,073	0,059	1,407	0,030	0,208	0,248	0,096	0,372	0,098
10b	1,307	0,856	0,100	0,637	1,123	0,163	0,198	0,228	0,134	0,352	0,132
16a	1,179	0,559	0,035	0,196	1,383	0,044	0,201	0,312	0,082	0,236	0,078
16b	1,014	0,735	0,041	0,205	1,336	0,098	0,176	0,320	0,106	0,174	0,053
23a	0,969	0,450	0,080	0,270	1,291	0,078	0,301	0,464	0,065	0,443	0,168
23b	0,914	0,332	0,072	0,188	1,000	0,042	0,209	0,238	0,132	0,414	0,129
32a	0,946	1,115	0,136	0,288	1,136	0,168	0,122	0,342	0,236	0,263	0,075
32b	1,783	1,323	0,031	0,620	1,125	0,182	0,193	0,269	0,142	0,021	0,111
38a	1,086	0,647	0,073	0,482	1,343	0,114	0,213	0,226	0,089	0,323	0,110
38b	1,481	1,250	0,072	0,488	0,982	0,092	0,230	0,261	0,102	0,343	0,109
46a	1,132	0,354	0,087	0,271	1,178	0,061	0,195	0,227	0,075	0,291	0,095
49a	1,113	0,466	0,071	0,558	1,310	0,094	0,219	0,303	0,357	0,287	0,085
49b	0,879	0,236	0,073	0,136	1,124	0,036	0,240	0,407	0,370	0,198	0,064
51a	1,242	0,548	0,050	0,317	1,292	0,097	0,198	0,247	0,120	0,306	0,092
51b	1,160	0,451	0,067	0,258	1,346	0,060	0,201	0,300	0,108	0,265	0,089
55a	1,083	0,385	0,060	0,327	1,455	0,041	0,203	0,414	0,325	0,226	0,069
55b	1,473	0,859	0,015	0,388	1,424	0,068	0,197	0,444	0,323	0,184	0,049
82a	1,263	0,678	0,128	0,652	0,973	0,261	0,198	0,224	0,150	0,286	0,118
92b	1,000	0,430	0,088	0,393	1,397	0,074	0,187	0,236	0,247	0,295	0,164
112	1,066	0,404	0,061	0,390	1,190	0,066	0,202	0,211	0,135	0,351	0,128
114	1,084	0,574	0,074	0,225	1,631	0,061	0,179	0,213	0,090	0,334	0,103
116	1,125	0,681	0,055	0,484	1,441	0,126	0,188	0,230	0,105	0,000	0,100
147	1,286	1,002	0,054	0,181	0,933	0,110	0,258	0,341	0,071	0,346	0,111
164	1,433	1,981	0,079	0,498	1,649	0,195	0,193	0,501	0,061	0,258	0,101
	Al	Si	P	S	Cd	Ca	Cr	Mn	Cu	W	Zn
MW	1,150	0,674	0,069	0,351	1,274	0,097	0,204	0,298	0,154	0,275	0,103
SD	0,222	0,388	0,026	0,172	0,197	0,057	0,030	0,083	0,095	0,100	0,031
RSD	19%	57%	37%	49%	15%	59%	15%	28%	62%	36%	30%

Tab. 5.5 Vergleich der Elementgehalte auf den Stempelseiten von Stempeln des Graveurs Ehrenreich Hannibal (Angaben in Gew%)

Stempel	Al	Si	P	S	Cd	Ca	Cr	Mn	Cu	W	Zn
5a	0,978	0,682	0,476	1,018	0,683	0,124	0,191	0,213	0,243	0,274	0,189
5b	0,746	0,696	0,168	0,975	0,673	0,316	0,193	0,222	0,224	0,254	0,118
8b	1,209	1,004	0,180	1,930	0,990	0,405	0,184	0,222	0,170	0,243	0,121
10a	1,121	0,892	0,187	1,006	0,824	0,259	0,177	0,260	0,232	0,229	0,100
10b	1,143	0,701	0,181	0,478	1,007	0,129	0,189	0,205	0,210	0,211	0,141
16a	1,141	0,602	0,282	0,725	1,381	0,105	0,211	0,271	0,148	0,257	0,100
16b	0,950	0,528	0,194	2,214	0,968	0,169	0,173	0,269	0,146	0,176	0,068
23a	1,124	0,590	0,093	0,977	0,893	0,168	0,208	0,211	0,175	0,318	0,113
23b	0,988	0,986	0,278	0,866	0,931	0,305	0,183	0,215	0,181	0,232	0,126
32a	1,041	0,678	0,582	1,269	0,894	0,195	0,148	0,213	0,196	0,208	0,124
32b	1,077	0,660	0,145	1,173	0,723	0,242	0,200	0,229	0,333	0,332	0,197
38a	1,297	0,610	0,169	1,990	1,002	0,243	0,164	0,249	0,161	0,162	0,143
38b	0,695	0,250	0,268	0,763	0,774	0,117	0,226	0,266	0,280	0,305	0,195
46a	1,071	0,666	0,269	1,775	1,068	0,165	0,183	0,237	0,343	0,218	0,177
49a	0,789	0,575	0,179	1,443	0,958	0,206	0,198	0,279	0,219	0,206	0,122
49b	0,893	0,577	0,225	1,249	1,254	0,167	0,231	0,314	0,219	0,190	0,107
51a	1,606	1,148	0,251	2,833	0,738	0,309	0,180	0,262	0,153	0,205	0,084
51b	1,315	0,721	0,120	1,583	0,938	0,228	0,165	0,285	0,255	0,197	0,112
55a	1,026	0,592	0,212	1,633	0,974	0,169	0,220	0,243	0,181	0,248	0,106
55b	0,710	0,479	0,509	1,567	1,167	0,206	0,230	0,341	0,142	0,146	0,101
82a	0,998	0,644	0,174	1,794	0,727	0,242	0,176	0,233	0,112	0,176	0,086
92b	1,036	0,840	0,261	2,324	0,838	0,266	0,171	0,249	0,106	0,190	0,070
112	0,993	0,531	0,131	1,084	1,001	0,157	0,188	0,229	0,125	0,255	0,190
114	1,304	1,095	0,383	1,482	0,896	0,511	0,179	0,215	0,137	0,208	0,116
116	1,016	0,938	0,310	2,517	0,980	0,305	0,179	0,252	0,247	0,198	0,170
147	0,627	0,405	0,145	1,481	0,941	0,160	0,248	0,301	0,129	0,297	0,144
164	0,958	0,726	0,307	3,311	0,969	0,249	0,174	0,200	0,135	0,220	0,098
	Al	Si	P	S	Cd	Ca	Cr	Mn	Cu	W	Zn
MW	1,031	0,697	0,247	1,535	0,933	0,226	0,191	0,247	0,193	0,228	0,126
SD	0,214	0,208	0,120	0,676	0,165	0,092	0,024	0,035	0,063	0,047	0,038
RSD	21%	30%	49%	44%	18%	41%	12%	14%	33%	21%	30%

Die Elementgehalte der von Ehrenreich Hannibal hergestellten Stempel sind ähnlich sowohl in der Stempelprägefläche als auch auf den Stempelseiten.

In den Tabellen 5.6 und 5.7 sind für ausgewählte Elemente die mit μ -RFA ermittelten Gehalte zusammengefasst und für verschiedene Stempelhersteller gegenübergestellt. Dafür wurden die Werte aller vom jeweiligen Stempelschneider untersuchten Stempel gemittelt.

Die in der Tabelle enthaltenen Konzentrationsangaben für Eisen wurden durch Summierung aller bestimmten Elementkonzentrationen und Differenzbildung zu 100% ermittelt. Wegen des bereits diskutierten Matrix- bzw. Korrosionseffekts stimmen die Werte für Eisen mit denen, die aus den Kalibrationskurven resultieren, nicht überein.

Die Gehalte einiger Begleitelemente wie z. B. Phosphor, Schwefel, Calcium, Kupfer und Zink von den Stempelseiten sind deutlich höher (mehr als 50% Unterschied) als die Gehalte von den Prägeflächen, diese Begleitelemente senken die Härte, die Festigkeit und Zähigkeit des Materials. Im Gegensatz dazu sind die Gehalte an Cadmium, Chrom und Mangan auf den Prägeflächen höher als auf den Stempelseiten (mehr als 15% Unterschied), dies spiegelt die höhere Festigkeit, Zähigkeit und Elastizität der Prägeflächen wieder. Aluminium, Silicium und Wolfram haben jeweils ähnliche Gehalte auf den Prägeflächen und den Stempelseiten. Die Gehalte der restlichen Elemente Kalium und Nickel können nicht genau genug quantifiziert werden aufgrund der Bestimmungsgrenzen des Gerätes. Osmium ist so selten, dass es eher unwahrscheinlich erscheint, es in den Stempelmaterialien zu finden. Der Peak im Spektrum wird sehr wahrscheinlich durch Anwesenheit von Zink verursacht, dessen breite K-Linien ($K_{\alpha}=8,630$ keV, $K_{\beta}=9,570$ keV) bei der Energie der L-Linien von Os ($L_{\alpha}=8,910$ keV, $L_{\beta}=10,354$ keV) stören können.

Tab. 5.6 Vergleich der Elementgehalte in der Stempelprägefläche von Stempeln unterschiedlicher Hersteller (Angaben in Gew%).

Stempelschneider	Al	Si	P	S	Cd	K	Ca	Cr	Mn	Ni	Cu	W	Zn	Os	Fe
Arvid Karlsteen	1,302	1,012	0,134	0,611	1,194	< BG	0,154	0,186	0,240	< BG	0,176	0,282	0,123	< BG	94,197
Ehrenreich Hannibal	1,150	0,674	0,065	0,348	1,274	0,014	0,094	0,197	0,301	0,016	0,154	0,275	0,103	0,035	94,672
Heinrich Bonhorst	1,303	0,655	0,121	0,568	1,551	< BG	< BG	0,187	0,522	< BG	0,168	0,369	0,211	< BG	94,085
Rudolf Bornemann	1,353	0,899	0,099	0,554	1,298	0,022	0,135	0,187	0,355	0,009	0,157	0,266	0,111	0,005	94,288
Samuel Lambelet	1,289	0,687	0,102	0,487	1,227	< BG	< BG	0,178	0,587	< BG	0,135	< BG	0,127	< BG	94,970
Raimund Faltz	0,998	0,456	0,102	0,289	0,899	< BG	0,088	0,266	0,213	0,008	0,022	0,500	0,167	< BG	95,879
Paul Heinrich Goedeke	1,075	0,477	0,080	0,320	0,932	0,122	0,092	0,223	0,259	< BG	0,032	0,401	0,154	< BG	95,687
John Croker	1,150	1,025	0,289	0,697	1,374	< BG	< BG	0,299	0,672	< BG	0,097	0,288	0,167	0,007	93,670
William Wyon	1,333	1,170	0,299	0,680	1,209	< BG	< BG	0,300	0,596	< BG	0,100	0,369	0,188	< BG	92,749
David Gerhard von Hachten	1,280	0,967	0,199	0,705	1,177	0,087	< BG	0,270	0,497	0,007	0,133	0,330	0,209	< BG	93,629
Luttmer Danzig	1,255	1,211	0,187	0,698	1,100	< BG	0,021	0,329	0,580	< BG	0,108	0,297	0,158	< BG	93,723
Phillipp Heinrich Müller	1,112	0,788	0,188	0,777	1,210	0,057	< BG	0,153	0,398	< BG	0,098	< BG	0,102	< BG	94,850
Ernst Brabandt	0,855	0,690	0,209	0,788	1,119	< BG	< BG	0,152	0,421	0,003	0,102	0,011	0,123	< BG	95,179
Gabriel Leclerc	0,687	0,551	0,102	0,330	0,898	0,009	< BG	0,117	0,097	0,005	0,119	< BG	0,085	0,003	96,569
Friedrich Wilhelm Loos	1,211	0,620	0,090	0,654	1,207	< BG	0,019	0,288	0,620	< BG	0,155	0,023	0,096	< BG	94,742

Tab. 5.7 Vergleich der Elementgehalte auf den Stempelseiten von Stempeln unterschiedlicher Hersteller (Angaben in Gew%).

Stempelschneider	Al	Si	P	S	Cd	K	Ca	Cr	Mn	Ni	Cu	W	Zn	Os	Fe
Arvid Karlsteen	1,126	0,873	0,200	1,371	0,998	< BG	0,247	0,175	0,234	< BG	0,167	0,080	0,217	< BG	94,200
Ehrenreich Hannibal	1,031	0,697	0,206	1,535	0,933	0,039	0,226	0,191	0,247	0,019	0,193	0,190	0,126	0,044	93,607
Heinrich Bonhorst	0,989	0,567	0,298	1,878	0,899	< BG	< BG	0,211	0,324	< BG	0,251	0,098	0,114	< BG	93,935
Rudolf Bornemann	1,020	0,674	0,139	1,491	0,775	< BG	0,192	0,161	0,248	0,129	0,149	0,116	0,159	< BG	94,525
Samuel Lambelet	1,210	0,587	0,114	1,689	1,110	< BG	< BG	0,212	0,223	< BG	0,214	< BG	0,288	< BG	93,963
Raimund Faltz	0,878	0,299	0,087	0,997	0,779	< BG	0,098	0,165	0,299	0,015	0,088	0,099	0,117	< BG	95,649
Paul Heinrich Goedeke	0,974	0,342	0,095	1,021	0,689	0,122	0,306	0,179	0,276	< BG	0,091	0,295	0,129	< BG	95,285
John Croker	1,051	1,225	0,311	1,951	1,203	< BG	< BG	0,312	0,543	< BG	0,117	0,207	0,212	0,007	92,196
William Wyon	1,311	1,371	0,267	1,800	1,010	< BG	< BG	0,298	0,477	< BG	0,207	< BG	0,233	< BG	92,105
David Gerhard von Hachten	1,356	1,390	0,344	1,787	0,747	0,009	< BG	0,270	0,393	< BG	0,133	< BG	0,100	0,080	92,600
Luttmer Danzig	1,211	1,100	0,290	1,500	0,992	< BG	0,008	0,228	0,566	0,002	0,069	0,008	0,291	0,006	93,290
Phillipp Heinrich Müller	1,390	0,688	0,292	1,644	1,100	0,021	< BG	0,135	0,198	< BG	0,111	< BG	0,177	< BG	93,908
Ernst Brabandt	1,008	0,702	0,360	1,598	0,897	< BG	< BG	0,144	0,221	0,002	0,171	0,021	0,213	< BG	94,000
Gabriel Leclerc	0,857	0,333	0,098	1,002	0,899	0,007	< BG	0,090	0,117	0,010	0,213	< BG	0,090	0,020	95,523
Friedrich Wilhelm Loos	1,633	1,308	0,187	1,989	1,119	< BG	0,199	0,177	0,505	< BG	0,199	0,067	0,100	< BG	92,311

Die Bestimmungsmöglichkeiten, vor allen für Elemente mit niedriger Ordnungszahl, hängen von den Eigenschaften des verwendeten Gerätes ab. Wegen des Konkurrenzprozesses der Bildung von *Auger*-Elektronen und der daraus resultierenden niedrigen Fluoreszenzausbeuten treten bei der Bestimmung der leichten Elemente häufig Messwerte mit großen Standardabweichungen auf. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät kann bis zum Element Si nur eine semiquantitative Analyse durchgeführt werden. Die wichtigen Elemente für Stahl und Gusseisen, wie C, O, N konnten daher nicht quantitativ gemessen werden.

Da für alle Elemente über das Fundamentalparametermodell Konzentrationen ermittelt wurden und zusätzlich für die vier Elemente Cr, Mn, Ni und Cu Konzentrationen aus den Kalibrationskurven der Standards vorlagen, konnte daraus abgeschätzt werden, ob eine unterschiedlich starke Korrosion der Stempeloberfläche Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Werte aus beiden Quantifizierungsprozessen wichen kaum voneinander ab (Faktoren von 0.992 bis 1.015), so dass man den Einfluss des Korrosionsgrades auf das Quantifizierungsergebnis als vernachlässigbar einschätzen kann.

Die nachgewiesenen Elemente auf den Stempelprägeflächen sind in Abb. 5.5 nach verschiedenen Stempelschneidern sortiert dargestellt, wobei die entsprechenden Stempelschneider in Tabelle 5.8 den Probennummern aus Abb. 5.5 zugeordnet wurden. Für die leichte Elemente wie Al, Si und S sind die Schwankungen der Gehalte in den untersuchten Stempeln relativ groß, während Elemente wie Cr, Mn, Cu, W und Zn als typische Begleitelemente von Gusseisen und Stahl nur kleine Schwankungen besitzen. Die Gehalte von Phosphor fluktuieren nicht so stark. Die Gehalte von Cadmium schwanken stark bei unterschiedlichen Eisenprodukten.

Die in Abb. 5.5 dargestellten Ergebnisse der μ -RFA-Messungen für die Prägeflächen wurden mittels Clusteranalyse (siehe Kapitel 5.1.1.3) in 6 Gruppen eingeteilt, wobei die sich in einem Kreis mit gleicher Farbe befindenden Stempel eine hohe Ähnlichkeit miteinander aufweisen. Die Elementgehalte auf den Stempelseiten weisen dagegen eine große Ähnlichkeit auf im Vergleich mit den Stempelprägeflächen von verschiedenen Stempelschneidern. Aus diesen Ergebnissen können Rückschlüsse auf

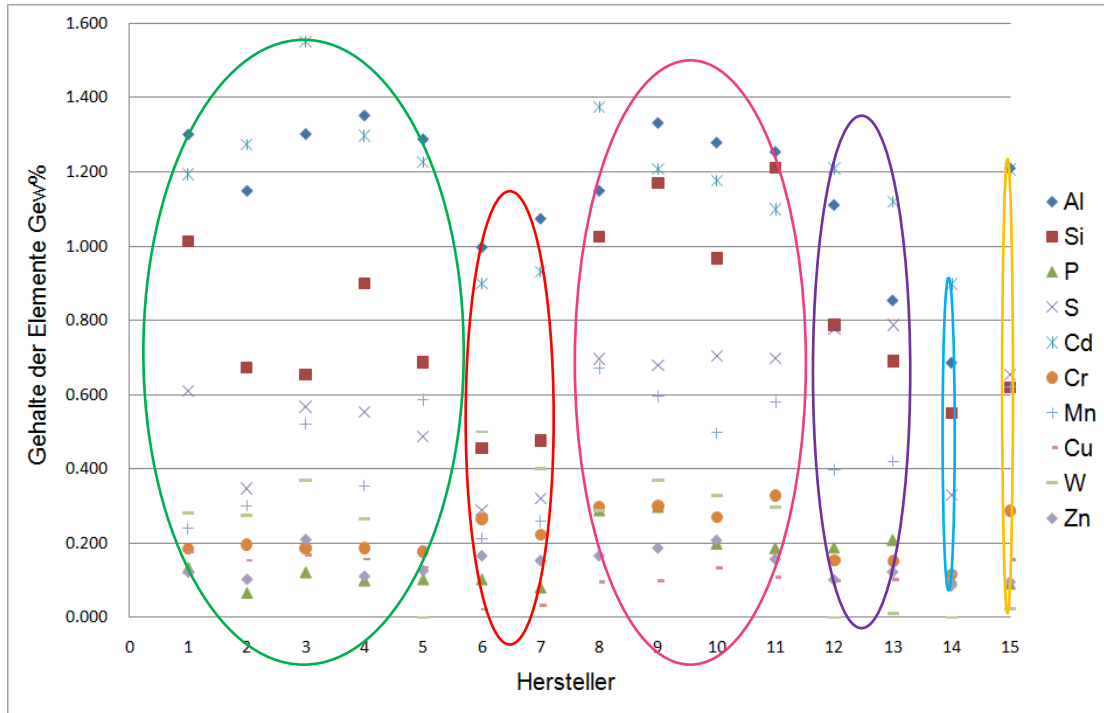


Abb. 5.5 Vergleich der Elementgehalte der Stempelprägeflächen von verschiedenen Stempelschneidern.

Tab. 5.8 In die Untersuchungen für Abb. 5.5 einbezogene Stempelschneider.

Nr.	Stempelschneider	Nr.	Stempelschneider
1	Arvid Karlsteen	8	John Croker
2	Ehrenreich Hannibal	9	William Wyon
3	Heinrich Bonhorst	10	David Gerhard von Hachten
4	Rudolf Bornemann	11	Luttmer Danzig
5	Samuel Lambelet	12	Philipp Heinrich Müller
6	Raimund Faltz	13	Ernst Brabandt
7	Paul Heinrich Goedeke	14	Gabriel Leclerc
		15	Friedrich Wilhelm Loos

die Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe wie z. B. Gusseisen- bzw. Stahl, gezogen werden. Bei Anwendung weiterer Analysenverfahren sind auch Aussagen zu unterschiedlichen Bearbeitungstechniken wie z. B. den verwendeten Abschreckprozessen, möglich. Ein Vergleich der Datensätze kann auch verwendet

werden, um zwischen den verschiedenen Stempelschneidern zu unterscheiden. Unter Umständen kann damit auch ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung eines unbekanntes Stempels und der Zeitperiode seiner Verwendung bei der Medaillenprägung hergestellt werden. Für die Qualität der Stempel von unterschiedlichen Stempelschneidern spielen die Elemente Mn, Cr und W eine besonders wichtige Rolle, die Verbindungen von diesen Elementen mit Fe beeinflussen die Härte und die Zähigkeit der Eisenprodukte. So beseitigt Mangan durch Bildung von MnS in gewissem Maße der schädlichen Auswirkung von S in Eisenprodukten. Si funktioniert ähnlich wie C in Eisenverbindungen, allerdings ist die Bindungsenergie zwischen Si und Fe schwächer als die von C und Fe. In eutektoiden Produkten kommt Si hauptsächlich als Elementarform vor, verteilt als Fremdatome in der Gitterstruktur von Fe. Eisenprodukte mit zunehmendem Si-Gehalt weisen zunehmende Härte aber abnehmende Zähigkeit auf. Die Stempel von Raimund Falz und Paul Heinrich Goedeke (orange Farbcodierung) besitzen beispielsweise Si-Gehalte die nicht über 0,5% liegen (0,5% für Si ist eine kritische Gehaltgrenze, da Eisenprodukte mit guter Qualität normalerweise Si-Gehalte $< 0,5\%$ besitzen), die Gehalte von Mn und Cr liegen ebenfalls nicht zu hoch, weshalb man von Stempelmaterial besserer Qualität ausgehen kann. Dagegen liegen die Si-Gehalte der Stempel in Gruppe 1 (grüne Farbe) und Gruppe 3 (pinke Farbe) alle über 0,5%, und auch die Schwefel-Gehalte sind in diesen Gruppen zu hoch (über 0,5%). Diese Stempel haben daher eine relativ schlechte Qualität im Vergleich mit den Produkten von anderen Herstellern.

c) Edelmetalle auf der Prägefläche

Auf der Prägefläche der Stempel konnten verschiedene Edelmetalle nachgewiesen werden. Diese können von den verwendeten Materialien der zuletzt mit diesen Stempeln hergestellten Münzen oder Medaillen stammen und bei den Prägevorgängen auf den Stempeloberflächen übertragen worden sein (z.B. durch Bildung einer Kontaktlegierung).

Tab. 5.9 Nachgewiesene Edelmetalle auf der Prägefläche und belegte geprägte Metalle.

Stempel Nummer	Literaturangabe	Nachgewiesene Edelmetalle
32a	Ag	Ag, Pd
32b	Ag	Au, Ag, Pd
45b	Au	Au, Pd
51a	Au, Ag	Au
51b	Au, Ag	Au, Ag, Pt, Pd
55a	Au, Ag	-
92b	Ag	Ag
147	Ag	Au, Ag
164	Ag	Au
10a	Au, Ag	Au, Pt
49a	Ag	Au
38b	Au, Ag	Ag

In Tabelle 5.9 sind für ausgewählte Stempel die auf den Prägeflächen nachgewiesenen Edelmetalle zusammengestellt, bei denen diese Metalle an mindestens 15 der gemessenen 20 Punkte detektiert wurden. Zum Vergleich sind die für den jeweiligen Stempel aus der Literatur bekannten und belegten Edelmetalle ergänzt, die nachgewiesen zur Prägung eingesetzt wurden. In vielen Fällen stimmen die Angaben aus der Literatur nicht vollständig mit den gemessenen Daten überein. Das könnte einerseits an der unvollständigen bzw. verloren gegangenen Archiv- bzw. Museumsüberlieferung liegen oder an der Tatsache, dass von der numismatischen Forschung noch nicht alle Belege für das Vorkommen in den einschlägigen großen Münzkabinetten erfasst worden sind. Wir müssen also mit verloren gegangenen oder noch nicht ausreichend dokumentierten Stücken rechnen. Hier liegt die besondere methodische Bedeutung der metallanalytischen Stempeluntersuchungen für die Ergänzung der historisch-numismatischen Forschung. Unser Thema erweist sich somit im besten Sinne als interdisziplinär. Andererseits könnten die Edelmetalle in Ausnahmefällen auch durch Kontamination der Prägestempel durch die Bearbeiter in der Münzprägestätte übertragen worden sein. Wahrscheinlicher ist aber, dass sie durch

Probeprägungen (Probeabschläge) an die Prägefläche übertragen worden sind.

1.1.2 Hauptkomponentenanalyse (Principal component analysis, PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse ist ein Verfahren der multivariaten Statistik. Sie dient dazu, umfangreiche Datensätze zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen, indem eine Mehrzahl statistischer Variablen durch eine geringere Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen, den so genannten Hauptkomponenten, genähert wird.

Der zugrunde liegende Datensatz hat typischerweise die Struktur einer Matrix. An n Versuchspersonen oder Gegenständen wurden jeweils p Merkmale gemessen. Ein solcher Datensatz kann als Menge von n Punkten im p -dimensionalen Raum R veranschaulicht werden. Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es, diese Datenpunkte so in einen q -dimensionalen Unterraum R ($q < p$) zu projizieren, dass dabei möglichst wenig Information verloren gehen.

Mathematisch wird eine Hauptachsentransformation durchgeführt: Man minimiert die Korrelation mehrdimensionaler Merkmale durch Überführung in einen Vektorraum mit neuer Basis. Die Hauptachsentransformation lässt sich durch eine orthogonale Matrix angeben, die aus den Eigenvektoren der Kovarianzmatrix gebildet wird. Die Hauptkomponentenanalyse ist damit problemabhängig, weil für jeden Datensatz eine eigene Transformationsmatrix berechnet werden muss. Die Rotation des Koordinatensystems wird so ausgeführt, dass die Kovarianzmatrix diagonalisiert wird, d. h. die Daten werden dekorreliert (die Korrelationen sind die Nicht-diagonal-Einträge der Kovarianzmatrix). Für normalverteilte Datensätze bedeutet dies, dass die einzelnen Komponenten jedes Datensatzes nach der PCA voneinander statistisch unabhängig sind, da die Normalverteilung durch das nullte (Normierung), erste (Mittelwert) und zweite Moment (Kovarianzen) vollständig charakterisiert wird. Sind die Datensätze nicht normalverteilt, dann werden die Daten auch nach der PCA – obwohl nun dekorreliert – noch immer statistisch abhängig sein. Die PCA ist also nur für normalverteilte Datensätze eine „optimale“ Methode.

Bei der PCA erhält man ein umso besseres und präziseres Korrelationsergebnis, je mehr Datensätzen vorhanden sind und je größer diese sind. Für die Berechnungen wurden deshalb hier die zwei Gruppen an Datensätzen von den zwei Stempelschneidern mit den meisten vorhandenen Stempelproben ausgewählt (Ehrenreich Hannibal und Arvid Karlsteen). Die in den Grafiken 5.6-1 und 5.6-2 dargestellten Elemente sind wichtige Begleitelemente für Stahl und Gusseisen, deren Konzentration genutzt werden kann, um die Materialien nach unterschiedlichen Gruppen zu sortieren. Die Konzentration der Elemente auf der Seitenfläche spiegelt die Qualität des Grundmaterials der Stempel wieder, während die Elementzusammensetzungen und Eigenschaften der Prägeoberfläche die Härtungsprozesse und die Eigenschaften der geprägten Materialien widerspiegeln.

Die gemessenen Daten von den Prägeoberflächen aller Stempel von Ehrenreich Hannibal wurden gemittelt, analog wurde mit den Datensätzen der Stempel von Arvid Karlsteen verfahren. Die Gehalte der Elemente P, Ca, Zn, Cu, Cr, W, Mn und Cd sind sehr ähnlich, während sich die der leichten Elemente S, Si und Al von Stempel zu Stempel unterscheiden (siehe Kap. 5.1.1.1). Die PCA-Ergebnisse für die beiden Datensätze der beiden Stempelschneider sind in Abb.5.6 dargestellt, wobei blaue Punkte für Ehrenreich Hannibal, rote Punkte für Arvid Karlsteen verwendet wurden. Die Datengruppen von den Prägeoberflächen besitzen eine Ähnlichkeit von 99%, von den Seiten der Prägestempel sogar eine Ähnlichkeit bis 99,5%. Die Parameter und die Auswertungen der PCA sind im Anhang V, Tab. Anhang.5.1 zusammengefasst.

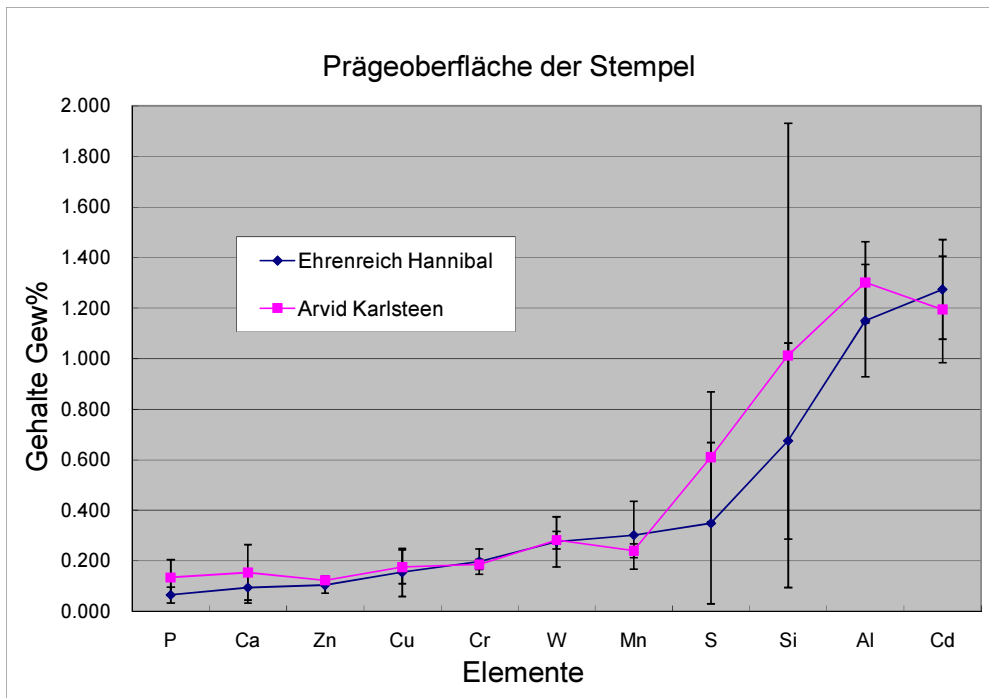


Abb. 5.6-1 PCA Ergebnisse für Daten aus μ RFA-Messungen der Prägeoberflächen der Stempel für zwei Stempelschneider, Ehrenreich Hannibal (1671-1741) und Arvid Karlsteen (1647-1718); ermittelte Korrelation 99%.

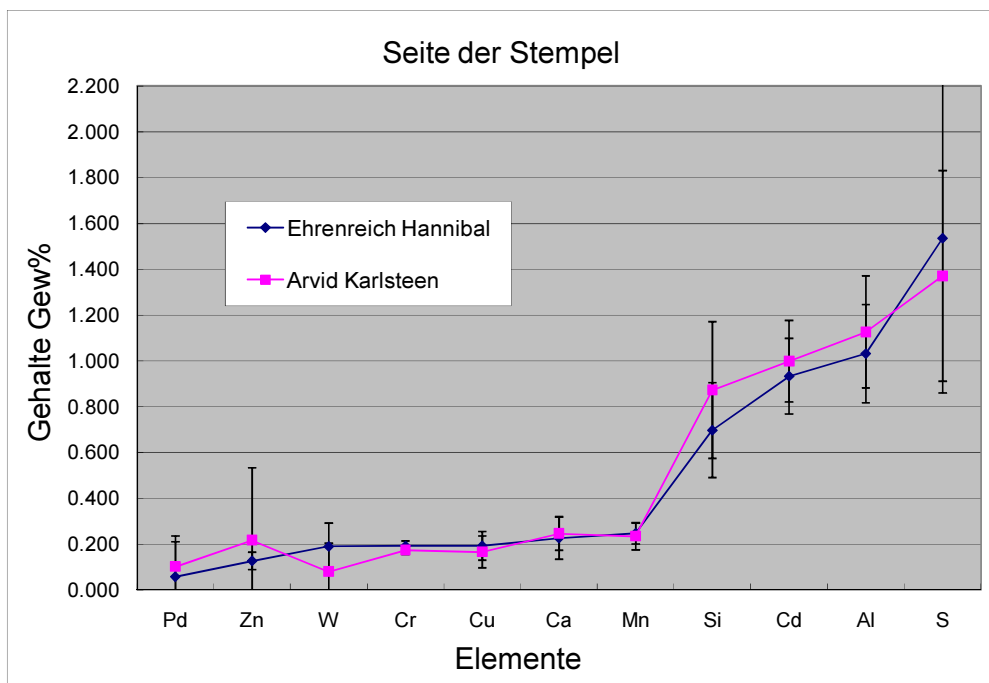


Abb. 5.6-2 PCA Ergebnis für Daten aus μ RFA-Messungen der Seiten der Stempel für zwei Stempelschneider, Ehrenreich Hannibal und Arvid Karlsteen; ermittelte Korrelation 99,5%.

Die Daten der PCA legen nahe, dass die beiden Stempelschneider wahrscheinlich unter gleichen oder sehr ähnlichen Arbeitsbedingungen gearbeitet haben, also auch gleiche Technik und gleiches Material verwendet haben, weil die RFA-Daten und damit die Elementgehalte der verwendeten Eisenwerkstoffe für die Stempel sehr gut übereinstimmen. Das ist logisch nachzuvollziehen, weil Ehrenreich Hannibal Schüler von Arvid Karlsteen war und somit eine Weitergabe von Spezialwissen, Bezugsquellen für die besten Rohmaterialien und Erfahrungen bei der Bearbeitung des Materials der Prägestempel nahe liegt. Außerdem sind beide in Schweden geboren, das für hochwertigen Stahl und das entsprechende Expertenwissen bekannt war. Ein weiteres wichtiges Beispiel wäre der ebenfalls aus Schweden stammende königlich preußische Hofmedailleur Raimund Faltz (1658-1703) in Berlin, der mit der Einführung der in Frankreich bereits bekannten Spindelpresse die deutsche Münztechnologie revolutionierte. Große räumliche Mobilität ist charakteristisch für Münzmeister und Medailleure als Berufsstand. Es gab durchaus einen gegenseitigen Technologie- und Wissenstransfer, d. h. auch eine größere Anzahl in Schweden tätiger deutscher Münzmeister.^[69]

In einem zweiten Beispiel für PCA werden die Datengruppen der Stempelschneider Ehrenreich Hannibal und Rudolf Bornemann miteinander verglichen. Die Parameter und die Auswertungen der PCA sind im Anhang V, Tab. Anhang.5.2 zusammengefasst.

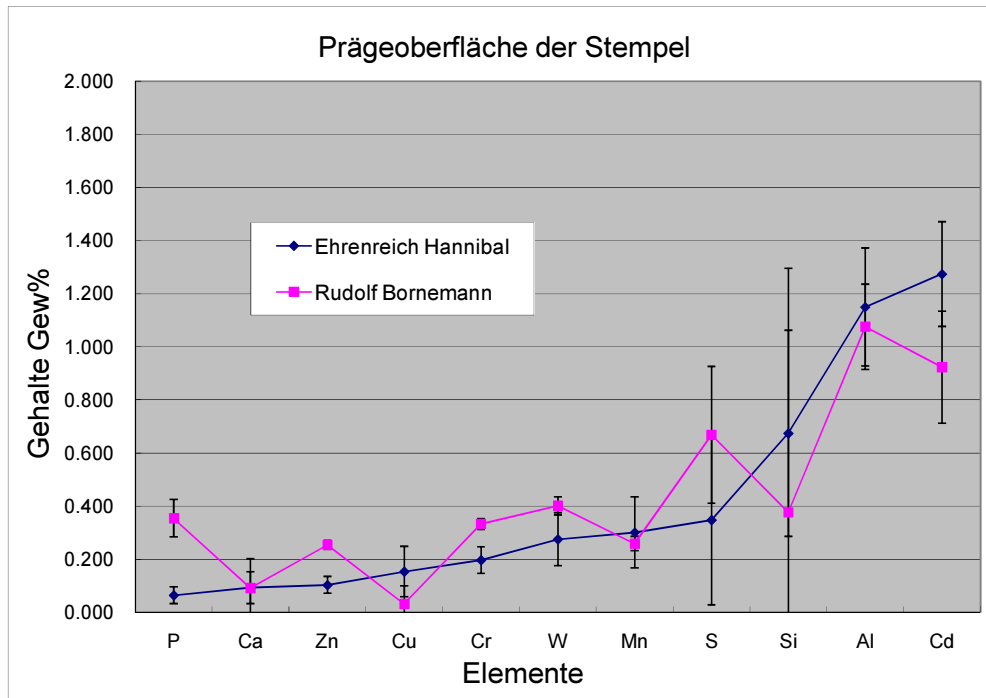


Abb. 5.7 PCA Ergebnis für Daten aus μ RFA-Messungen der Prägeoberfläche der Stempel für die Stempelschneider Ehrenreich Hannibal und Rudolf Bornemann (1676-1711). Ermittelte Korrelation: 57,3%.

Das PCA Ergebnis von den Datengruppen auf den Prägeoberflächen für die Stempelschneider Ehrenreich Hannibal und Rudolf Bornemann zeigt deutlich, dass die Ähnlichkeit zwischen den beiden wesentlich niedriger ist als die zwischen Ehrenreich Hannibal und Arvid Karlsteen. Obwohl Rudolf Bornemann und Ehrenreich Hannibal zur gleichen Zeit tätig waren, beträgt das PCA Ergebnis für die beiden Datensätze nur 57,3%. Das könnte bedeuten, dass die beiden Stempelschneider entweder nicht die gleichen Rohstoffquellen für das Stempelmateriale benutzt haben, oder dass sie unterschiedliche Bearbeitungstechnologien verwendet haben. Durch die Organisation vieler Berufe in Handwerkerzünften war zünftisches Denken auch im Münzwesen weit verbreitet, das anders als z. B. die Goldschmiede nicht den strengen Regeln der Zünfte unterlag. Das Spezialwissen eines Handwerkes war ein Marktvorteil und wurde oft zum Geheimwissen, das möglichst nicht weiter gegeben werden sollte. So erklären sich bisweilen große räumliche Unterschiede im technologischen Wissen einer Zeit.

1.1.3 Clusteranalyse

Unter Clusteranalyse versteht man ein strukturentdeckendes, multivariates Analyseverfahren zur Ermittlung von Gruppen von Objekten, deren Eigenschaften oder Eigenschaftsausprägungen bestimmte Ähnlichkeiten (bzw. Unähnlichkeiten) aufweisen. Die an verschiedene Anforderungen angepassten Verfahren der Clusteranalyse lassen sich zur automatischen Klassifizierung, zur Erkennung von Mustern zum Beispiel in der Bildverarbeitung, zur Daten-Minimierung einsetzen.

Die zu untersuchenden Objekte werden als Zufallsvariablen aufgefasst und in der Regel in Form von Vektoren als Punkte in einem Vektorraum dargestellt, deren Dimensionen die Eigenschaftsausprägungen bilden. Ein Cluster ist eine Anhäufung von Punkten (Punktwolke), wobei bei Streudiagrammen zum Beispiel die Abstände zwischen den Punkten zueinander oder die Varianz innerhalb eines Clusters als Proximitätsmaße dienen.

Cluster können auch als Gruppe von Objekten definiert werden, die in Bezug auf einen berechneten Schwerpunkt eine minimale Abstandssumme haben. Dazu ist die Wahl eines Distanzmaßes erforderlich. In bestimmten Fällen sind die Abstände (bzw. umgekehrt die Ähnlichkeiten) der Objekte untereinander direkt bekannt und müssen nicht aus der Darstellung im Vektorraum ermittelt werden.

Algorithmen zur Datenclusterung können hierarchisch oder partitionierend sein, wobei man erstere noch in agglomerierende oder unterteilende Algorithmen unterteilt. Weiterhin unterscheidet man zwischen überwachten und nicht-überwachten Algorithmen. Außerdem gibt es modellbasierte Algorithmen, bei denen eine Annahme über die zugrunde liegende Verteilung der Daten gemacht wird (z. B. mixture-of-Gaussians model).^[70-72]

Ferner unterscheidet man zwischen "harten" und "weichen" Clusteralgorithmen. Harte Methoden (z. B. K-Means, Spectral Clustering) ordnen jeden Datenpunkt genau einem Cluster zu, wohingegen bei weichen Methoden (z. B. EM-Algorithmus mit mixture-of-Gaussians model) jedem Datenpunkt für jeden Cluster eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet wird mit der dieser Datenpunkt in diesem Cluster liegt. Weiche Methoden sind insbesondere dann nützlich, wenn die Datenpunkte relativ

homogen im Raum verteilt sind und die Cluster nur als Regionen mit erhöhter Datenpunktdichte in Erscheinung treten, d.h. wenn es z. B. fließende Übergänge zwischen den Clustern oder Hintergrundrauschen gibt (harte Methoden sind in diesem Fall unbrauchbar).

Je nach Algorithmus müssen eine Distanzfunktion (z. B. beim K-means-Algorithmus) zur Bestimmung des Abstands zweier Elemente (a und b), z. B. die euklidische Distanz und/oder eine Methode zur Berechnung des Mittelpunktes oder Zentroiden eines Clusters (z. B. der Mittelwert) bekannt sein. Anstatt mit einer Distanzfunktion arbeiten einige Algorithmen auch mit einer Ähnlichkeitsfunktion (z. B. Spectral Clustering).

Beim Hierarchischen Clustern lassen sich anhäufende Verfahren und teilende Verfahren unterscheiden. Bei den anhäufenden Verfahren, die in der Praxis häufiger eingesetzt werden, werden schrittweise einzelne Objekte zu Clustern und diese zu größeren Gruppen zusammengefasst, während bei den teilenden Verfahren größere Gruppen schrittweise immer feiner unterteilt werden. Die bei der hierarchischen Clusterung entstehende Baumstruktur wird in der Regel mit einem Dendrogramm visualisiert.

Beim Anhäufen der Cluster wird zunächst jedes Objekt als ein eigener Cluster mit einem Element aufgefasst. Nun werden in jedem Schritt die jeweils einander nächsten Cluster zu einem Cluster zusammengefasst. Das Verfahren kann beendet werden, wenn alle Cluster eine bestimmte Distanz zueinander überschreiten oder wenn eine genügend kleine Zahl von Clustern ermittelt worden ist. Es existieren verschiedene Distanzfunktionen d zur Bestimmung des Abstands zweier Cluster.

Um die mittels μ RFA erhaltenen Datensätzen mit Hilfe der Clusteranalyse zu verarbeiten wurden aus den wichtigsten Elemente für Stahl und Gusseisen fünf, konkret Si, Cr, S, Mn, und Fe, ausgewählt und als Klassifizierungsfaktoren verwendet. Unter diesen Bedingungen wurden die in den Datensätzen vertretenen 15 Medailleure nach dem *teilenden Verfahren beim Hierarchischen Clustern* in 6 Gruppen sortiert (Abb. 5.8). Damit wurde die Werkzeugqualität als wesentliches Einteilungskriterium visualisiert.

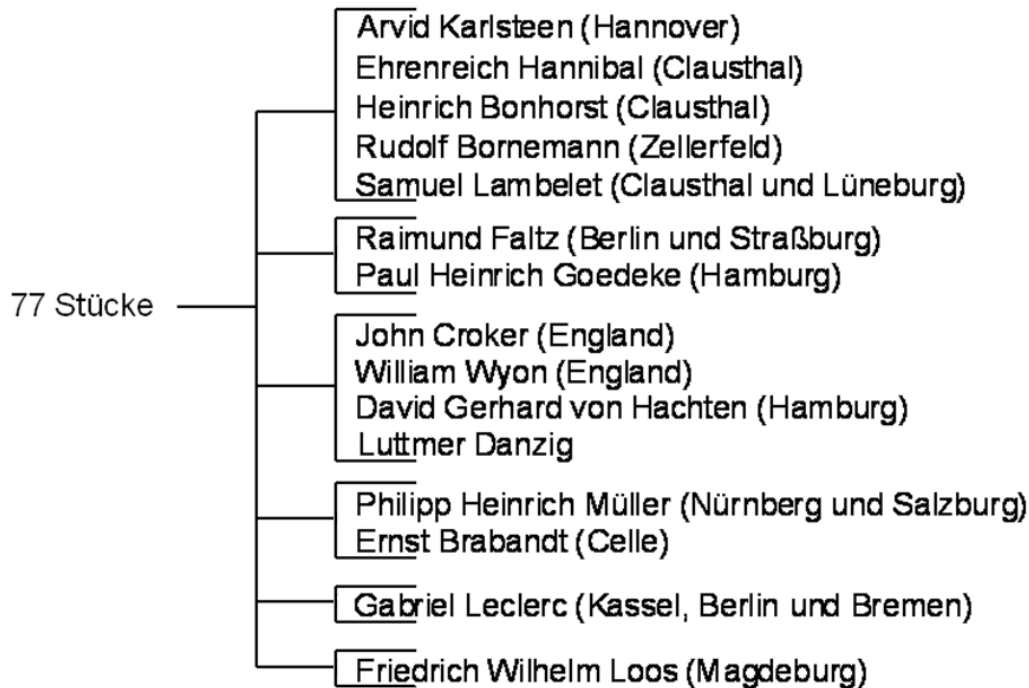


Abb. 5.8 Ergebnis der Clusteranalyse von unterschiedlichen Stempelschneidern (Arbeitsperiode 1650-1750) anhand von 5 ausgewählten Elementen (Si, Cr, S, Mn, Fe) in den Prägestempeln (Bestimmung mit μ -RFA)

Eine grundsätzliche Einordnung ist nach dem Arbeitsort der Stempelschneider möglich, die Arbeitsperiode von unterschiedlichen Herstellern erlaubt die Zusammenhänge weiter zu verfeinern. Hamburg war als große Hansestadt eine der bedeutendsten Umschlagsplätze für Waren aus dem gesamten nordeuropäischen Raum. So wurde dort nicht nur qualitativ hochwertiges Stahlgrundmaterial aus dem skandinavischen Raum, sondern auch weniger hochwertiger Stahl aus der Region angeboten. Die Clusterung in sechs Untergruppen in Abb. 5.8 zeigt, dass die Münzpräger einer Schaffensperiode mit recht unterschiedlichen Werkzeugqualitäten gearbeitet haben. Herausragend ist dabei besonders die erste Gruppe um Karlsteen und Hannibal.

Für die Clusteranalysen erwiesen sich aus den begleitenden Elementen des Stahls besonders die Elemente Si, Cr, S und Mn für eine Unterscheidung als geeignet. Neben den genannten Elementen zählt Kohlenstoff ebenfalls zu den wichtigsten begleitenden Elementen und hat einen wesentlichen Einfluss auf Bearbeitung und Härtebarkeit,

Kohlenstoff konnte jedoch mit der RFA nicht bestimmt werden und schied deshalb als Clusterkriterium aus. Auch andere Elementkombinationen z. B. Zn, W, Cu, Al und S wurden als Datensätze der unterschiedlichen Stempelschneider für eine Clusterung getestet. Da hierfür keine Korrelation zwischen den Stempelschneidern gefunden wurde gelang hier auch die Aufteilung in verschiedene Clustergruppen nicht. Cr, Mn und Fe sind wichtige grundlegende Elemente, die für Qualität und die Eigenschaften des Stahls oder Gusseisens bedeutend sind, während Si und S wichtige Elemente sind, die Informationen zum Handel, genutzten Schutzmitteln und Kontaminationsquellen in den historischen Münzprägestätten liefern können.

1.1.4 Elementverteilungsanalysen - Mapping

Mit μ -RFA wurden Elementverteilungsanalysen durchgeführt, um die Elementkonzentration und Elementverteilung in den Stempelmaterialien zu charakterisieren. In Abb. 5.9 ist als Beispiel das Ergebnis für Stempel 1b von Arvid Karlsteen dargestellt.

Den wissenschaftlichen Daten soll zuerst wieder eine Einordnung in den historischen Kontext vorangestellt werden. Die postum herausgegebene Medaille auf den Tod von Kurfürst Ernst August von Hannover (reg. 1679-1698) am 23. Januar 1698, gehört zur großen Gruppe der sogenannten Sterbemedailles. Die reiche und mit vielfältigen Bildern und Symbolen beladene Medaillenkunst ist ein wichtiger Teil barocker Erinnerungskultur. Die Rückseite zeigt nach ägyptischem Vorbild eine Pyramide als Grabmonument, eingebettet in eine Landschaft mit Blumen und Steinen als Symbole für die unterschiedlichen Aspekte des Lebens, das schön, aber auch hart, das erblühen, aber auch steinig sein kann. Mahnend steht darüber das lateinische Motto

EST . GLORIA . FVNERIS . EXORS .

(Der Ruhm hat am Begräbnis keinen Teil.)

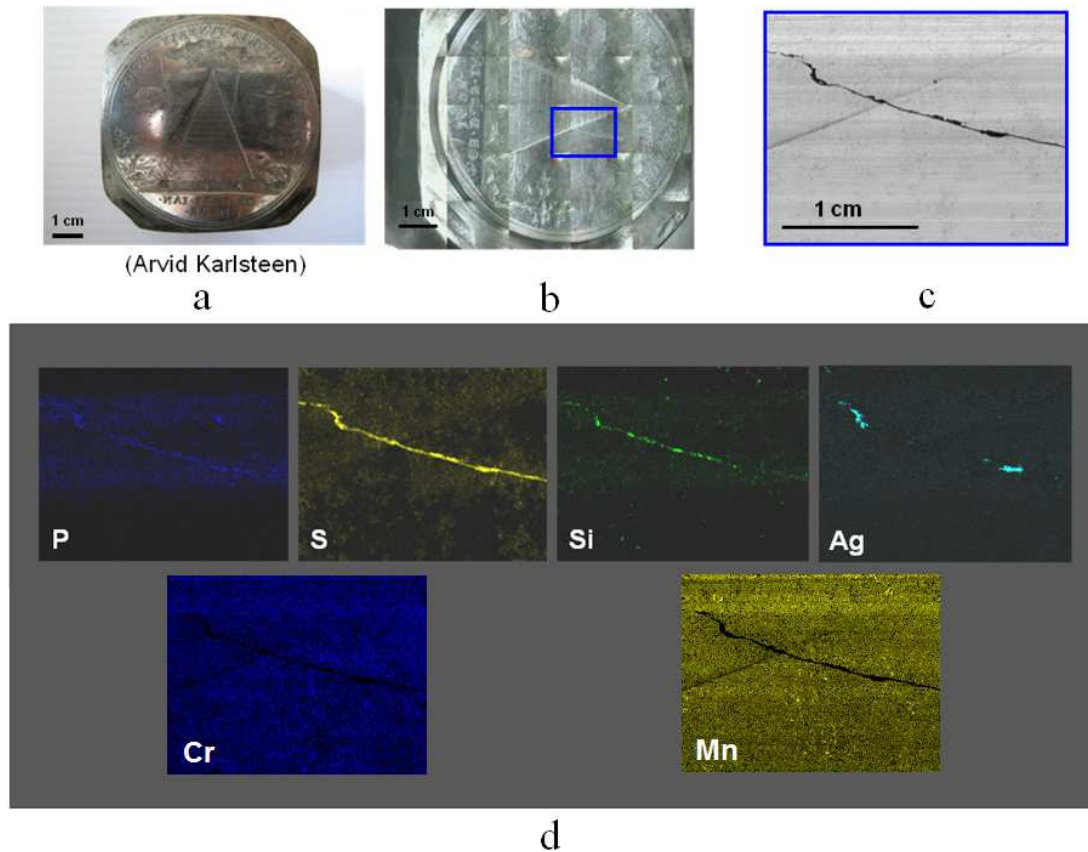


Abb. 5.9 μ -RFA Mapping auf der Prägefläche von Stempel 1b für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 724.

a: Gesamtansicht der Prägefläche, b: markierter Aufnahmebereich des Mappings, c: Foto des gemappten Bereiches mit Riss, d: Elementverteilungsmuster für ausgewählte Elemente. Steigende Konzentrationen entsprechen steigenden Helligkeiten.

Für die Qualität der Stähle spielt die Homogenität des verwendeten Materials eine sehr wichtige Rolle. Je besser die Materialhomogenität, desto größere Belastungen hält der Stempel aus, weil beim Einwirken einer Druckkraft sowohl von der Rückseite als auch von der Prägefläche eines Stempels die Belastungen gleichmäßig in ganzen Materialkörper verteilt werden. In einem inhomogenen Material werden dagegen die Belastungen nicht gleichmäßig im ganzen Materialkörper verteilt, sondern es wird im Körper ein Innenkraftgradient bzw. ein Innenkraftunterschied hervorgerufen. Diese Kräfte können z. B. Rissbildung oder Gegeneinanderverschiebung des Materials verursachen und den Stempel schnell schädigen.

Die in Abb. 5.9d dargestellten Elementverteilungsmuster unterschiedlicher Elemente zeigen alle in der Mitte des Stempels nahe der Seitenkante der Pyramide einen Riss

im Material. Entlang der Risskante wurde für einige Elemente eine Anreicherung gegenüber dem durchschnittlichen Gehalt im Stempelmaterial nachgewiesen, erkennbar durch die größere Farbhelligkeit in den einzelnen Bildern. Die erhöhten Gehalte für P und S können vom Öl verursacht worden sein, mit welchem die Stempel zum Schutz gegen Korrosion eingerieben wurden. Si kommt in Verunreinigung vor, z.B. in Staub oder Poliermittel, und kann sich als Schmutzpartikel, z.B. als SiO₂ oder Alumosilikat, in dem Riss festgesetzt haben. Die Anwesenheit von Ag könnte durch Bildung einer Kontaktlegierung zwischen Stempelmaterial und dem Münzmetall bedingt sein, welches zuletzt geprägt wurde. Cr und Mn sind wichtige Begleitelemente, die die Stahl- und Gusseisenqualität deutlich beeinflussen können. Die in Abb. 5.9d dargestellten Elementverteilungen von Cr und Mn zeigen eine inhomogene Verteilung im Material und dabei höhere Konzentrationen beider Elemente direkt oberhalb der Position, an der sich der Riss gebildet hat.

Für die Prägefläche der meisten Stempel ist die Homogenität der Elementverteilungen ähnlich wie im hier gezeigten Beispiel. Auf den Seitenflächen wurde für einige Elemente eine hohe Inhomogenität nachgewiesen. Dies betrifft insbesondere leichte Elemente wie Schwefel, Phosphor, Aluminium und Silicium. Dies ist möglicherweise nicht nur auf die Kontaminationen der Elemente durch verschiedene Behandlungen der Stempel (z.B. mit Korrosionsschutzmitteln oder Reinigungsmitteln), sondern auch auf die Bestimmungsgrenze des verwendeten Analysengerätes (siehe Kap. 5.1.1.1) für die jeweiligen Elemente und ein Messen nahe dieser Grenze zurückzuführen. Für die wichtigen Begleitelemente, die sehr bedeutend die Eigenschaften und die Qualitäten der Stähle und Gusseisen beeinflussen, wie z. B. S, Si, Mn und Cr, ist ein solches Mapping sinnvoll.

1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die mit REM untersuchten Stempel wurden zuerst nach dem Standardprozess (siehe Kapitel 5, Einleitung) gereinigt. Für die Messungen war eine zusätzliche spezielle Reinigung notwendig, da die Oberfläche für diese Messmethode komplett von allen Verunreinigungen befreit werden musste. Dafür wurden die Oberflächen im

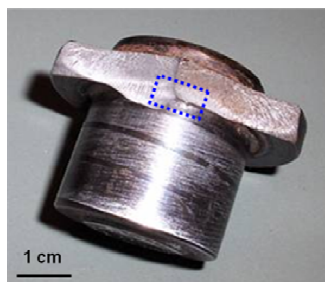
Ultraschallbad in destilliertem Wasser bei 10min Reinigungszeit und Raumtemperatur bei ungefähr 25°C, gereinigt. Danach wurden die gereinigten Stempel für mindestens 12 Stunden an Luft getrocknet, bevor sie in das Vakuum des REM verbracht wurden. Rasterelektronenmikroskope haben gegenüber Lichtmikroskopen eine deutlich höhere Auflösung und eine größere Schärfentiefe. Beides zusammen ermöglicht ein annähernd plastisches Sehen der Proben. Nachteilig bei den meisten Rasterelektronenmikroskopen ist die Beschränkung auf kleine Proben, weil die Optik fest mit der Vakuumkammer verbunden ist. Eine mögliche Alternative ist daher das Arbeiten an einem REM mit speziell angefertigter Probenkammer für große Proben. Ein solches Großkammer-Rasterelektronenmikroskop (GK-REM), bei dem die gesamte elektronenoptische Säule mit den Detektoren in einer großvolumigen Vakuumkammer durch ein vierachsiges Positionierungssystem zu den relevanten Probenstellen geführt wird, ermöglicht die zerstörungsfreie Untersuchung von Proben bis zu einem Gewicht von 300 kg bei einem Durchmesser von 700 mm und 600 mm Höhe. So können Bauteile und sogar komplexe Fertigungs- und Versuchsanlagen nahezu unabhängig von Geometrie und Gewicht mikroskopisch untersucht werden. Auch die zyklische zerstörungsfreie Untersuchung großer Proben zur Aufnahme technologischer Parameter über die Zeit (Einsatz – Analyse – Einsatz – Analyse etc.) wird so erst möglich. Durch einen am GK-REM installierten EDX-Detektor sind zusätzlich orts aufgelöste, qualitative und quantitative chemische Elementanalysen möglich. Abb. 5.10 zeigt das Großkammer-Rasterelektronenmikroskop im Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover, das für die folgenden Untersuchungen verwendet wurde. Die technischen Geräteparameter sind in der Tab. Anhang. 4.2 Geräteparameter der REM mit Großkammer dargestellt.



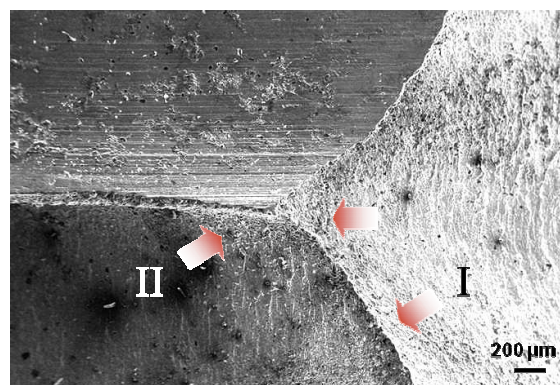
Abb. 5.10 Großkammer-Rasterelektronenmikroskop im Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover.

1.2.1 Bruchverlaufslinien

Zunächst wurde ein moderner, durch Rissbildung und anschließenden Bruch geschädigter Stempel mit diesem Verfahren untersucht. Abb. 5.11-1 zeigt den beschädigten Stempel sowie den Aufnahmebereich der Messung (1) und eine Vergrößerungsbild dazu (2). Die Bruchverlaufslinien nahe der Bruchkante zeigen dabei deutlich die Bruchprozessrichtungen an, von der Bruchkante wurde daher die Bruchreihenfolge der unterschiedlichen Bruchstücke beurteilt. Danach könnte der Bruchprozess in zwei Teilschritten (I) und (II) abgelaufen sein.



(1)



(2)

Abb. 5.11-1 Gesamtansicht (1) mit Vergrößerungsbereich (blau) und Bruchkante (2) eines modernen geschädigten Prägestempels.

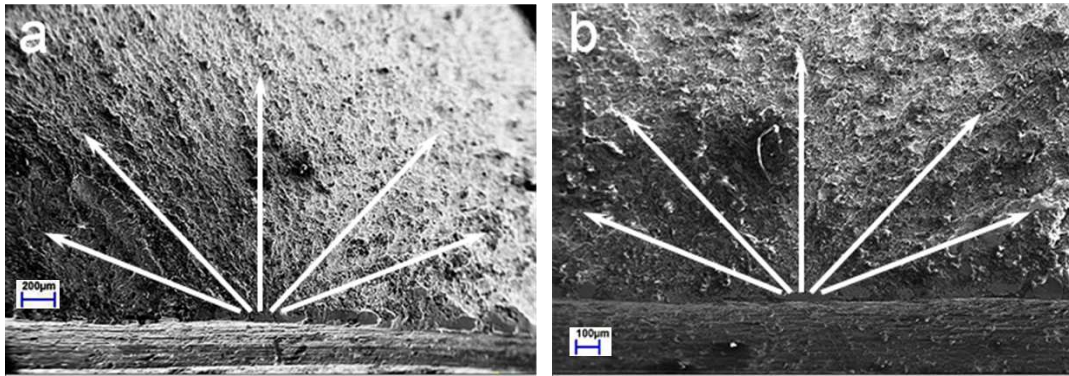


Abb. 5.11-2 Bruchverlaufslinien, a: aus Teil I; b: aus Teil II des in Abb. 5.11-1 gezeigten Stempels.

Abb. 5.11-2 zeigt Detailaufnahmen von der Bruchkante, aus denen der Bruchprozess rekonstruiert wurde. Das Bruchstück I wurde zuerst vom Stempel abgeschlagen, später brach das Bruchstück II ab. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die Schrägheit der Bruchkante zwischen Teil I und Teil II von links nach rechts neigt. Da allerdings die gesamte Bruchfläche zum Zeitpunkt der Untersuchungen bereits vollständig oxidiert war kann man den genauen Zeitraum zwischen den beiden Bruchprozessen nicht aus der Abbildung ableiten.

1.2.2 Messungen an historischen Stempeln

Im Großkammer-REM wurden auch historische Stempel untersucht. Im Folgenden sind die Messergebnisse für Stempel 1b (Arvid Karlsteen) dargestellt (Abb. 5.12).



a

Abb. 5-12 a: Gesamtansicht des Stempels (b und c sind die schrittweisen Vergrößerungen des in den Abbildungen a und b mit gelben Vierecken markierten Bereiches, in b wird der Bereich gegen den Uhrzeigersinn um 90° gedreht dargestellt).

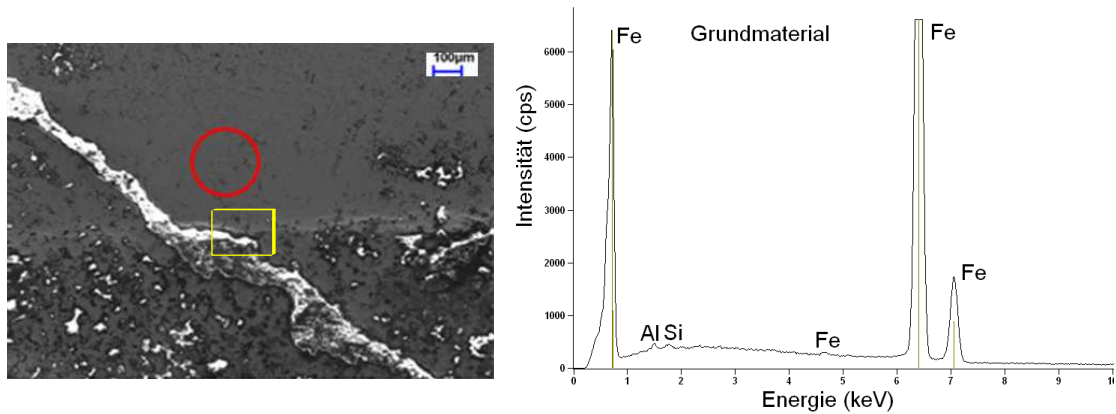


Abb. 5-12b: durchschnittliches Stempelmaterial, links Sekundärelektronenbild, rechts EDX gemessen im rot markierten Bereich.

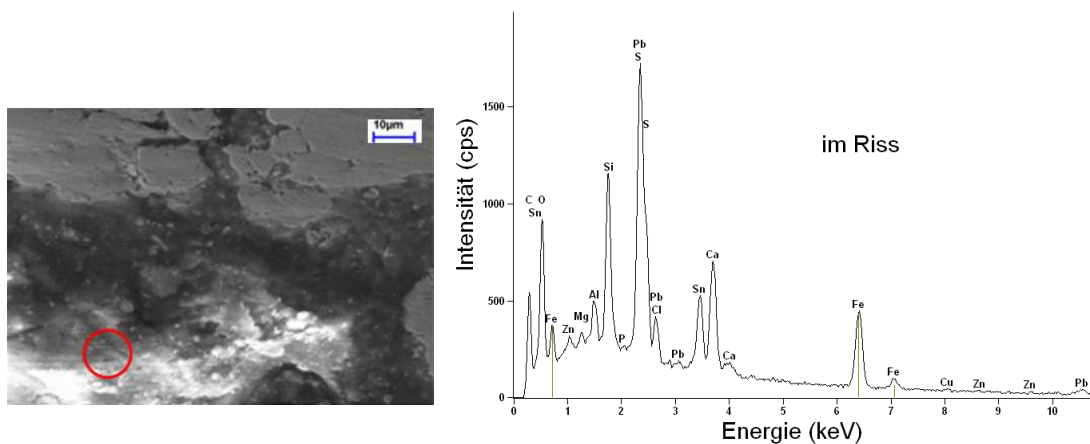


Abb. 5.12c: links Großaufnahme (Sekundärelektronenbild) eines Risses in der Oberfläche, rechts dazugehöriges EDX-Spektrum, gemessen im rot markierten Bereich.

Auf dem Stempel wurden an verschiedenen Positionen Sekundärelektronenaufnahmen gemessen und an gleicher Stelle EDX-Spektren aufgenommen. Auf dem Grundmaterial des Stempels 1b (Abb. 5.12 b) wurden Fe, Al und Si als Hauptelemente detektiert, wobei keine Spurenelemente gefunden wurden. Die quantitative Analyse der REM-EDX ist von vielen Faktoren abhängig, wie z. B. Absorptions- und Fluoreszenzprozessen, Probenkipfung und Anregungsenergie. Die Nachweisgrenze kann für die meisten Elemente mit einer Ordnungszahl größer als zehn (ab Natrium) zu ungefähr 0,1 – 0,2 Gew.-% abgeschätzt werden. Für die Elemente niedrigerer Ordnungszahl wird die Nachweisgrenze deutlich schlechter. Nachweisbar sind theoretisch alle Elemente mit einer Ordnungszahl größer als vier (ab Bor). Das Grundmaterial des Stempels 1b wurde als normales Gusseisen

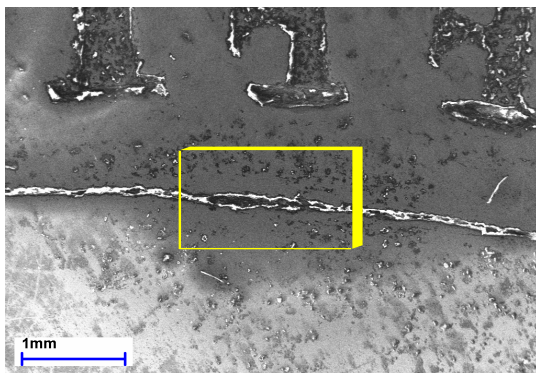
identifiziert (Kohlenstoffgehalt größer als 2%). Im Riss des Stempels (Abb. 5.12 c) wurden wesentlich mehr Elemente gefunden im Vergleich zum Grundmaterial. Im Riss wurden Fe, Pb, Al und Si als Hauptkomponenten identifiziert, Ca, Mg, Na, Cl, Sn und C wurden als Spurenelemente identifiziert. Diese nachgewiesenen Elemente können aus drei verschiedenen Quellen stammen. Sie können von dem zuletzt zur Münzprägung verwendeten Metall auf den Stempel beim Prägeprozess übertragen worden sein. Wenn der Riss repariert wurde, was oft zur Verlängerung der Betriebsdauer wertvoller Stempel vorgenommen wurde, kommen als Quelle für die Elemente auch die dafür eingesetzten Materialien in Frage. So war Lötzinn beispielsweise ein häufig zur Reparatur verwendetes Material, das aus Zinn und Blei besteht. Nicht zuletzt können die Elemente auch aus Schmutzresten stammen, die beim Reinigungsprozess nicht vollständig entfernt wurden und die aus drei bis fünf Jahrhunderten Lagerung oder direkt aus der Nutzungsperiode stammen können.

In einem zweiten Beispiel werden die Ergebnisse der Untersuchung von Stempel 16b (Ehrenreich Hannibal) diskutiert (Abb. 5.13-1 und 5.13-2). Historisch gesehen bezieht sich die Medaille von 1710 auf die Verleihung der Erzschatzmeisterwürde an Kurfürst Georg Ludwig von Hannover, die am 12. April des Jahres erfolgte. Seit dem „Reichsgrundgesetz“ von 1356, der sogenannten Goldenen Bulle, übten die Kurfürsten des Deutschen Reiches, die als hochrangigste deutsche Fürsten den Deutschen König zu wählen hatten, jeweils bestimmte Ämter aus. Diese Ehrenämter spielten bei dem Krönungszeremoniell eine große Rolle. Symbol der Erzschatzmeisterwürde war die auf der Rückseite dargestellte deutsche Reichskrone, die allerdings nie in Hannover, sondern zusammen mit den anderen sogenannten Reichsinsignien von 1424 bis 1796 sicher in Nürnberg verwahrt wurde (heute ein Teil der Schatzkammer in der Wiener Hofburg). Die erst 1692 für Herzog Ernst August von Braunschweig-Lüneburg neu geschaffene neunte Kurwürde eines Kurfürsten von Braunschweig-Lüneburg (später nach der Residenz umbenannt als Kurfürst von Hannover) war ursprünglich allerdings mit dem Amt des Erzbannerherren verbunden. Abb. 5.13-1a zeigt das EDX-Spektrum von der Prägefläche dieses Stempels. In den unterschiedlich starken Vergrößerungen eines Teilausschnittes dieser Prägefläche

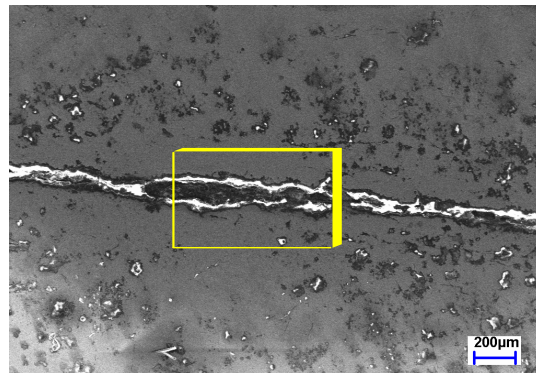
erkennt man einen älteren Riss in der Oberfläche (Abb. 5.13-1b bis d), sowie die Positionierungen der verschiedenen Messpunkte für die EDX-Analysen (Abb. 5.13-1e).



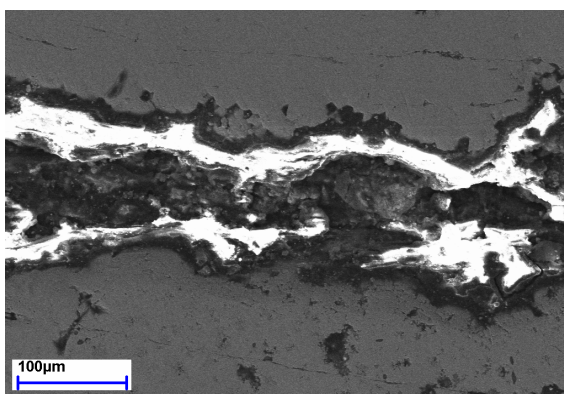
Abb. 5.13-1a Gesamtansicht des Stempels 16b (Ehrenreich Hannibal). In Abb. 5.13-1b-d sind die schrittweisen Vergrößerungen des in den Abbildungen a, b und c mit gelben Vierecken markierten Bereiche dargestellt, dafür wird in Abb. 1.13-b der Bereich gegen den Uhrzeigersinn um 30° gedreht, das Bild in e stellt die vier Messpunkte auf dem Vergrößerungsbild d dar. Stempel für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 805.



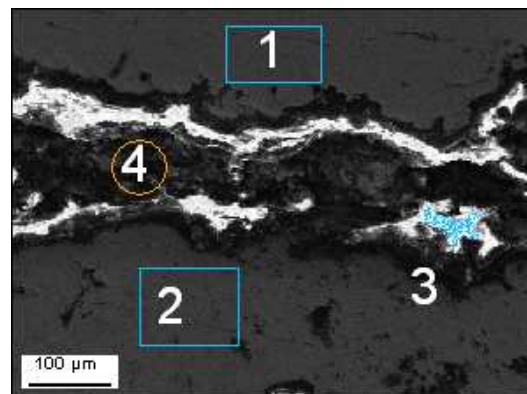
5.13-1b



5.13-1c



5.13-1d



5.13-1e

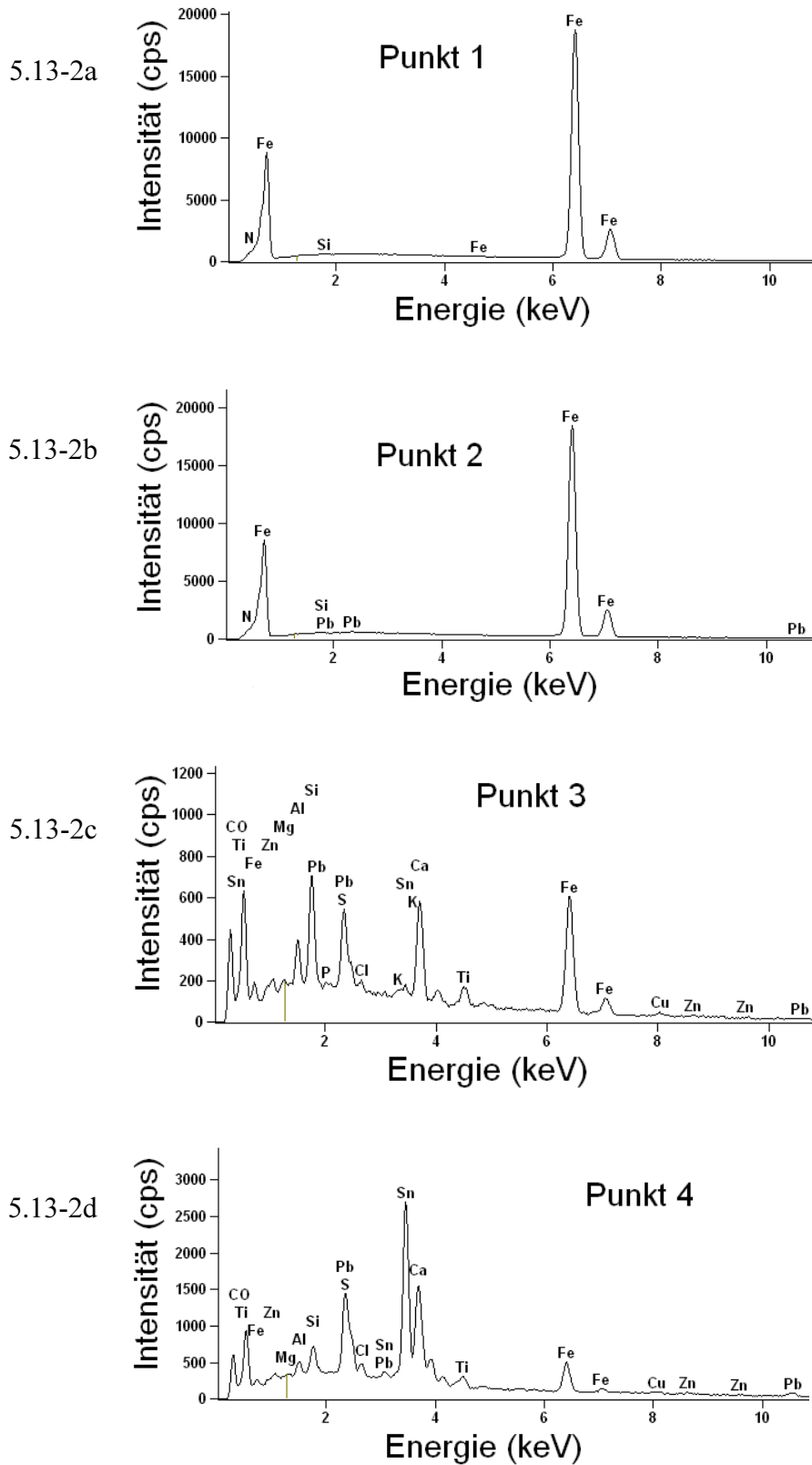


Abb. 5.13-2 EDX-Spektren, aufgenommen an den verschiedenen markierten Messpunkten auf der Oberfläche von Stempel 16b.

In Abb. 5.13-2 sind die zu den in Abb. 5.13-1e markierten Messpunkten gehörigen EDX-Spektren abgebildet. Die an den Punkten 1 und 2 erhaltenen Spektren zeigen die typische Zusammensetzung des Grundmaterials. Interessanterweise unterscheidet sich die Zusammensetzung an den beiden Punkten 3 und 4 deutlich. Besonders auffällig sind die hohen Gehalte an Sn und Pb am Messpunkt 4, diese Elemente sind ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von Füllmaterial, welches zur Reparatur des Risses eingesetzt wurde. Hierfür wurden oft duktile Materialien, zum Beispiel Pb-Sn-Legierungen eingesetzt, da sich diese der Rissform optimal anpassen konnten.

An Stempel 1b wurden zusätzlich EDX-Mappings durchgeführt, um die Homogenität der Elementverteilung und Elementanreicherungseffekte zu untersuchen. Dafür wurden die gleichen Messpositionen gewählt, wie für die bereits diskutierten Punktanalysen (siehe Abb. 5.12).

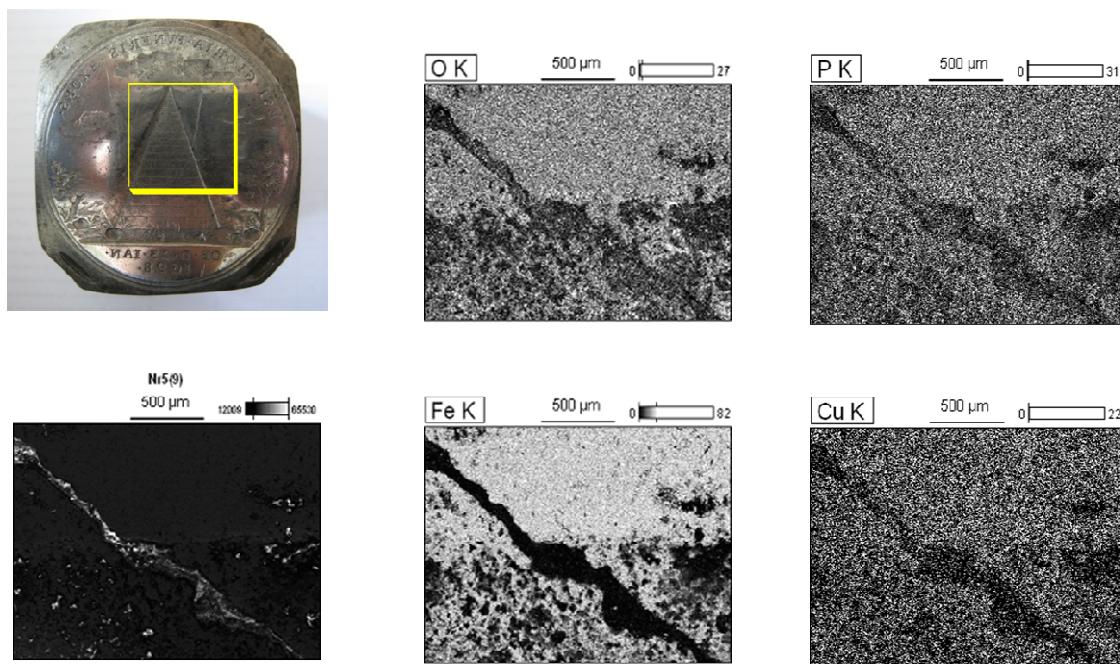


Abb. 5.14-1 Elementverteilung für die Elemente O, P, Fe und Cu auf der Prägefläche und im Riss, der dargestellte Detektionsbereich ist der in der Stempelabbildung (links oben) mit gelbem Viereck markierte Bereich, die Aufnahmen wurden gegen den Uhrzeigersinn um 90° gedreht

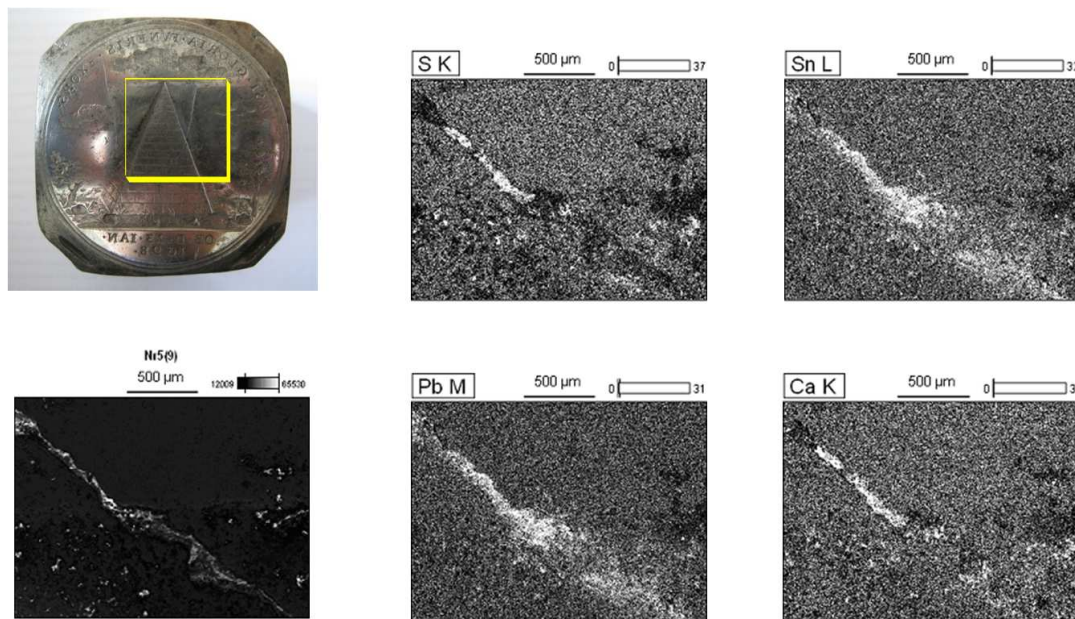


Abb. 5.14-2 Elementverteilung für die Elemente Sn, S, Pb und Ca auf der Prägefläche und im Riss, der dargestellte Detektionsbereich ist der in der Stempelabbildung (links oben) mit gelbem Viereck markierte Bereich, die Aufnahmen wurden gegen den Uhrzeigersinn um 90° gedreht.

Von der Verteilung des Sauerstoffs im vermessenen Bereich der Probe kann man schlussfolgern, dass die Oberfläche des Stempelmaterials nach einer langen Zeit (über 350 Jahre) vollständig oxidiert wurde. Sauerstoff wurde nicht nur im Grundmaterial, sondern auch im Material entlang des Risses nachgewiesen, dagegen findet sich kein Eisen im Riss. Kupfer als ein typisches Begleitelement des Gusseisens kommt fast nur im Grundmaterial vor, im Riss wurde Kupfer dagegen nur selten detektiert. Phosphor und Calcium können durch Langzeiteinwirkung, beispielsweise durch Konservierungsmittel, Poliermittel oder durch Schmutzpartikel an die Oberfläche und in den Riss gelangt sein. Zinn und Blei sind zwei wesentliche Elemente, die in 17. und 18. Jh. sehr häufig als Bestandteile von Reparaturmaterialien für Eisenprodukte verwendet wurden, eine deutliche Anreicherung von Zinn und Blei im Riss von Stempel 1b könnte diesen Reparaturprozess widerspiegeln.

1.3 Tomographie am Linearbeschleuniger

Zur Einschätzung des Materialgefüges im Inneren der untersuchten Stempel wurden tomographische Aufnahmen am Linearbeschleuniger der Leibniz Universität

Hannover am Institut für Werkstoffkunde durchgeführt. Mit Hilfe ihrer Hilfe können innere Fehlstellen oder Lufteinschlüssen direkt unter der Oberfläche sichtbar gemacht und damit Informationen über den Schädigungsgrad und die Schädigungsursache gewonnen werden. Außerdem können derartige Hohlräume oder Inhomogenitäten direkt unter der Oberfläche die Ergebnisse der RFA-Messungen verfälschen, da in solchen Fällen auch ganze Volumina ohne Metallmatrix vermessen werden könnten. Durch die genaue Lokalisierung von Fehlstellen und Lufteinschlüssen wurden daher also an den einzelnen Untersuchungsobjekten Positionen ermittelt, an denen Messungen mit weiteren Analysenmethoden unverfälschte Ergebnisse ermöglichen konnten.

Für die Untersuchung wurde der Linearbeschleuniger bei einer Leistung von 8 MeV betrieben und die erzeugte Energiedosis wurde je nach Dicke der Stempel zwischen 0,17 und 0,6 krad variiert. Die Proben wurden mit Hilfe eines Laserstrahls im Fokus des Linearbeschleunigers positioniert. Der Film-Fokus-Abstand betrug dabei stets 320 cm. Zur Aufnahme wurden direkt hinter der Probe drei lichtempfindliche Filme unterschiedlicher Körnung platziert. Als Filmmaterial kamen mit Silberiodid beschichtete Filme der Firma „Agfa“ mit den Körnungsstufen D3, D4, und D7 und mit den Dimensionen (=Filmmasse in cm) 15/40 bzw. 30/40 zum Einsatz. Die unterschiedlichen Körnungsstufen haben eine unterschiedliche Belichtung der Filme zur Folge, was die Aufnahme unterschiedlicher Ebenen in den Stempeln ermöglicht. Vor die Filme wurde zwecks Absorption eines Teils der ankommenden Strahlung eine Tantal-haltige Folie mit einer Stärke von 0,8 mm eingelegt. Von jeder Probe wurden zur Lokalisierung der Fehlstellen Aufnahmen in einem Winkel von 0°, 45° und 90° angefertigt. Die Dosis betrug hierbei für die Stempel 0,12 krad für die Frontalaufnahmen und 0,25 krad für die 45° - und 90° - Aufnahmen. Die bei den gegebenen Parametern vom Gerätehersteller angegebene Auflösung von etwa 1 mm schwankt je nach Dicke der Stempel und Abstand zu den Filmen. Alle anderen Parameter, welche einen signifikanten Einfluss auf die Auflösung haben, konnten bei allen Aufnahmen nahezu konstant gehalten werden. Hierzu zählen insbesondere der Film-Fokus-Abstand und der parallele Einfall des Röntgenstrahls, was mit einem

Laserstrahlrichter überprüft wurde. Ein größerer Abstand zu den Filmen bewirkt größere Streuung der Röntgenstrahlung am Untersuchungsobjekt, so dass die Auflösung sinkt. Da die untersuchten Stempel jedoch eine vergleichbare Dicke und Größe aufwiesen, dürfte der geschätzte Wert für die Auflösung von 1 mm nur geringfügig schwanken. Obwohl die Proben bei allen Aufnahmewinkeln in Reihe aufgestellt waren und damit eine Parallelität aller Proben zum Zentrum des Strahls nicht erreicht werden konnte, wird dies die Auflösung zu den äußeren Stücken hin nicht bedeutsam verschlechtert haben, da der an den Proben resultierende Strahldurchmesser mit über 40 cm stets größer als der Aufnahmebereich war.

Die am Linearbeschleuniger untersuchten Stempel wurden nach dem normalen Standardreinigungsprozess vorbereitet (siehe Kapitel 5, Einleitung).

Es wurde insgesamt 30 Stempel untersucht, die restlichen Stempel wurden entweder wegen geometrischer Begrenzungen (Stempel zu dick oder mit sehr unregelmäßigen Formen) oder der Messzeitbeschränkung beim Institut für Mess- und Regelungstechnik nicht mit diesem Verfahren untersucht. Die ausführlichen Geräteparameter finden sich in Tab. Anhang. 4.3 Geräteparameter der Linearbeschleuniger.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Stempel 8b und 38a dargestellt, die beide von Ehrenreich Hannibal geschnitten wurden (Abb. 5.15). Der Stempel 8b diente zur Herstellung einer 1705 geprägten Sterbemedaille auf Herzog Georg Wilhelm (reg. 1648-1705, ab 1665 Regent im welfischen Teilfürstentum Lüneburg). In der barocken Bildersprache steht die Rennbahn gerne als Symbol für den Lebenslauf. Hier erreicht das Welfenross den Tod als Zielmarke, symbolisiert durch zwei pyramidenförmige Stelen. Das darüber stehende lateinische Motto besagt, dass das Ende dem Lauf gleichwertig war. Der Stempel 38a diente zur Herstellung einer von zahlreichen im Jahre 1714 geprägten Krönungsmedaillen. Neben Hannibal, dem „Hausmedailleur“ der Münzstätte Zellerfeld, waren weitere deutsche und britische Medaillenkünstler mit der Dokumentation der Ereignisse des Jahres 1714 beschäftigt: die Ankunft in England bzw. London, die Proklamation Kurfürst Georg Ludwigs als

neuem britischem König, dem Regierungsantritt und nicht zuletzt die feierliche Krönung in Westminster Abbey. Krönungsmedaillen gibt es von David Gerhard von Hachten (Hamburg), Ehrenreich Hannibal (Zellerfeld), Nikolaus Seeländer (Hannover), Georg Wilhelm Vestner (Nürnberg), Christian Wermuth (Gotha) und John Croker (London). Die Anregung für die mit einem Durchmesser von 13,3 cm überdimensionierte Medaille des hannoverschen Bibliothekskupferstechers, Medailleurs und Münzfälschers Seeländer ging von niemand geringerem aus, als Georg Wilhelm Leibniz (1676-1716).

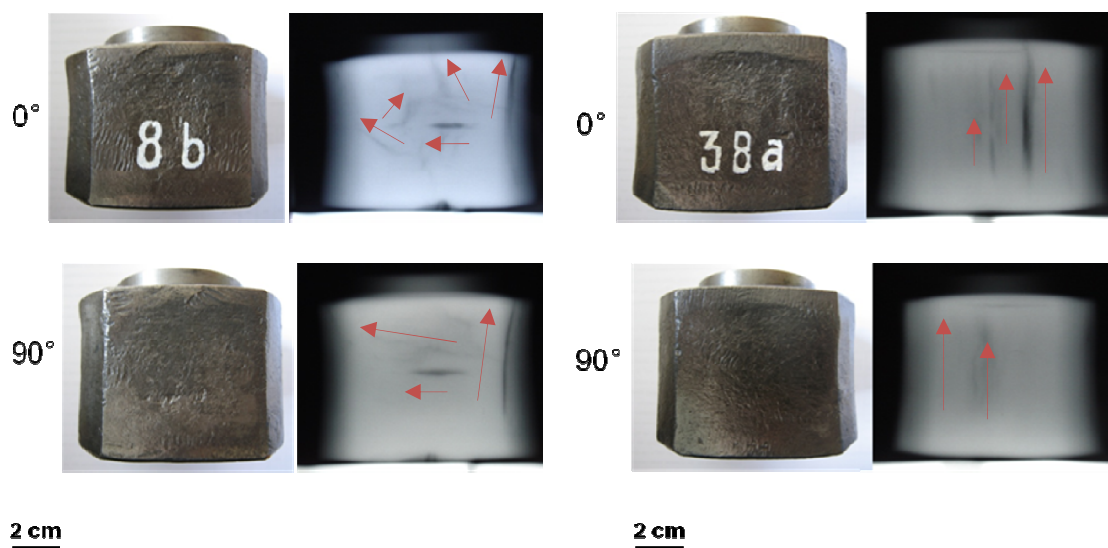


Abb. 5.15-1 Tomographische Aufnahme von Stempel 8b für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 633.

Abb. 5.15-2 Tomographische Aufnahme von Stempel 38a für die Vorderseite (Kopfseite) der Medaille Brockmann 1987, Nr. 815.

Die Bilder in Abb. 5.15-1 und 5.15-2 zeigen Fotos und tomographische Aufnahmen der beiden Stempel von vorn (die Seite, auf der die Stempelnummer des Museums aufgebracht ist) und im 90 Grad Winkel dazu. In den Fotos sieht man keine Risse auf den Oberflächen der zwei abgebildeten Stempelseiten, aber viele Risse im Materialinneren, die als schwarze Linien oder Striche in den Bildern erkennbar sind. Diese Risse können von verschiedenen Prozessen verursacht werden. Sie können einerseits beim Herstellungsprozess, z.B. als Materialfehler beim Gießvorgang entstanden sein, wobei in diesem Fall die Risse nach allen Richtungen verlaufen würden, wie zum Beispiel bei Stempel 8b (Abb. 5.15-1, siehe Pfeilmarkierungen).

Andererseits können die Risse auch von der Kraftbelastung bei einer sehr lange andauernden Benutzung verursacht worden sein, wobei der größte Teil der Risse hierbei nur nach einer Richtung verläuft, vorzugsweise entlang der einwirkenden Kräfte, wie zum Beispiel bei Stempel 38a (Abb. 5.15-2, siehe Pfeilmarkierungen).

In einigen Fällen braucht man zusätzlich noch die Aufnahme von der 45 Grad Position, um den genaueren Verlauf und die Position der Risse bestimmen zu können. In jedem Fall erlauben die tomographischen Aufnahmen eine Abschätzung zur Qualität des Materials und der Ausmaße der Schädigungen.

Ein weiteres Beispiel für die Aussagekraft tomographischer Aufnahmen ist in Abb. 5.16 zu sehen, diesmal für Stempel 9a von dem in welfischen Diensten stehenden Schweizer Medailleur Samuel Lambelet (1663-1727). Es handelt sich um eine Medaille des Jahres 1699 auf die Eheschließung von Wilhelmine Amalie (1673-1742), einer Tochter von Herzog Johann Friedrich von Braunschweig-Lüneburg (reg. 1665-1679) mit dem späteren deutschen Kaiser Joseph I. (reg. 1705-1711). Die Medaille war ein Geschenk ihres Onkels Kurfürst Georg Ludwig von Hannover (reg. 1698-1727). Die Eheverbindung mit dem kaiserlichen Hof in Wien bzw. mit dem Haus Habsburg war von großer politischer Bedeutung für den Aufstieg Hannovers auf dem Weg zu europäischem Rang.

In Stempel 9a wurde als besondere Auffälligkeit ein waagerechter Riss knapp unter der Prägefläche gefunden, sowie ein sehr großer senkrechter Riss, welcher in den waagerechten Riss mündet. Die Anordnung der Risse lässt die Schlussfolgerung zu, dass der waagerechte Riss zuerst entstanden ist, möglicherweise beim Herstellungsprozess, zum Beispiel beim Härten der Oberfläche der Prägefläche. Da der senkrechte Riss den gesamten Stempel durchläuft, jedoch in dem waagerechten Riss abrupt endet, muss dieser zeitlich gesehen später entstanden sein. Da der Rissverlauf mit der Kraftrichtung beim Prägevorgang korreliert, ist dieser höchst wahrscheinlich beim Prägevorgang entstanden.

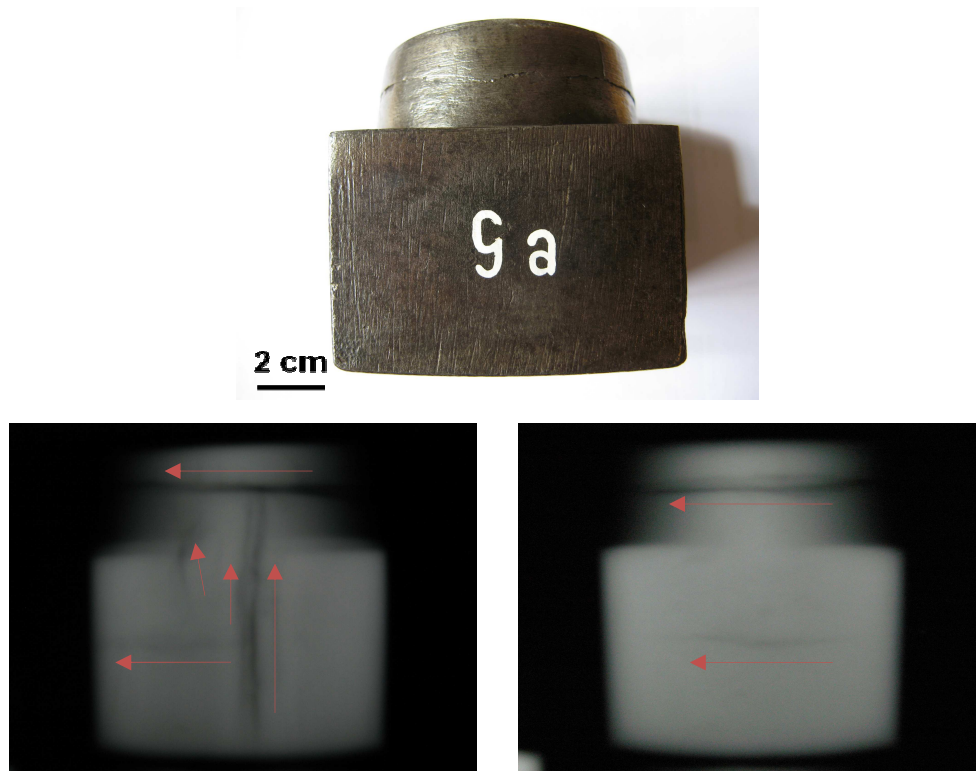


Abb. 5.16 Foto (oben) und tomographische Aufnahmen (unten) von Stempel 9a. Der quer verlaufende Riss unter der Prägefläche ist 6 mm breit, 53 mm lang und liegt in 37 mm Tiefe. Stempel für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 663.

1.4 Konfokale Weißlichtmikroskopie

Die Vermessung der Risstiefe auf den Stempeloberflächen wurde am „Nanofokus μ -Surf Konfokal-Weißlicht-Mikroskop“ des Instituts für Mess- und Regeltechnik der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die genauen Betriebsparameter sind in Tab. Anhang. 4.4 Betriebsparameter für das konfokale Weißlichtmikroskop zusammengestellt.

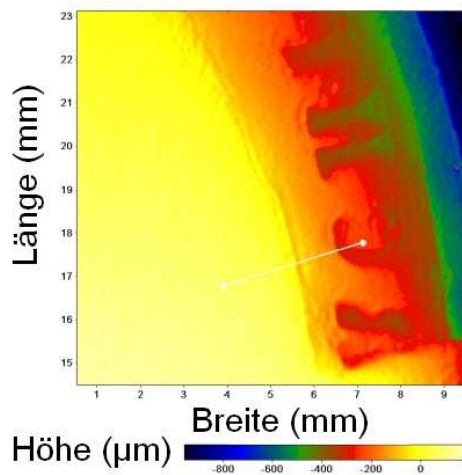
Die mit dem Weißlichtmikroskop untersuchten Stempel wurden nach dem normalen Standardreinigungsprozess (siehe Kapitel 5. Einleitung) vorbereitet.

Für eine zweidimensionale Darstellung wurden die Messungen an einem System mit Streifenprojektion durchgeführt und anschließend am Computer ausgewertet. Es wurden Prägefläche und Unterseite sowie ein Riss auf der Seitenfläche des Prägestempels vermessen. Es werden im Folgenden zwei Beispiele vorgestellt, und zwar die Messungen für Stempel 16b von Ehrenreich Hannibal in Abb. 5.17, und Stempel 1b von Arvid Karlsteen in Abb. 5.18.

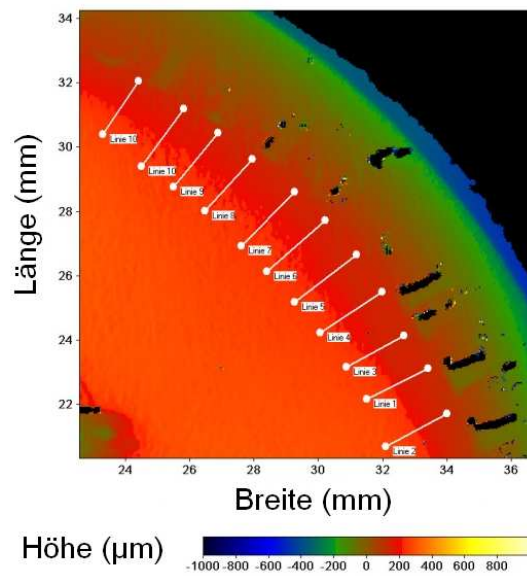


1 cm

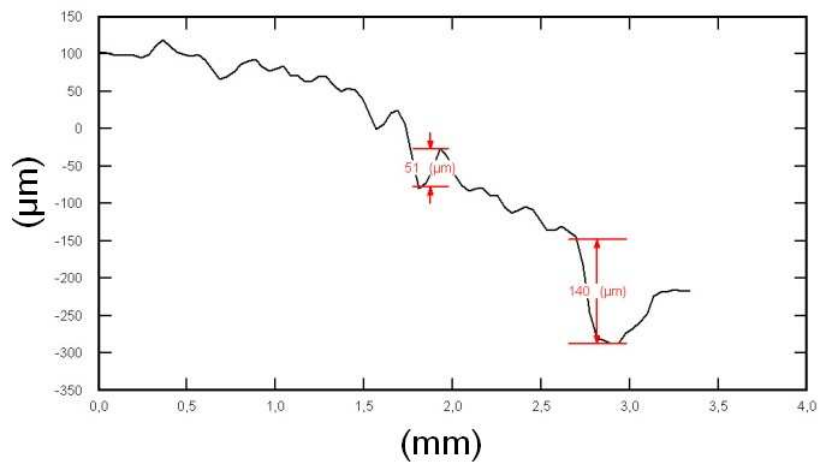
a



b



d



c

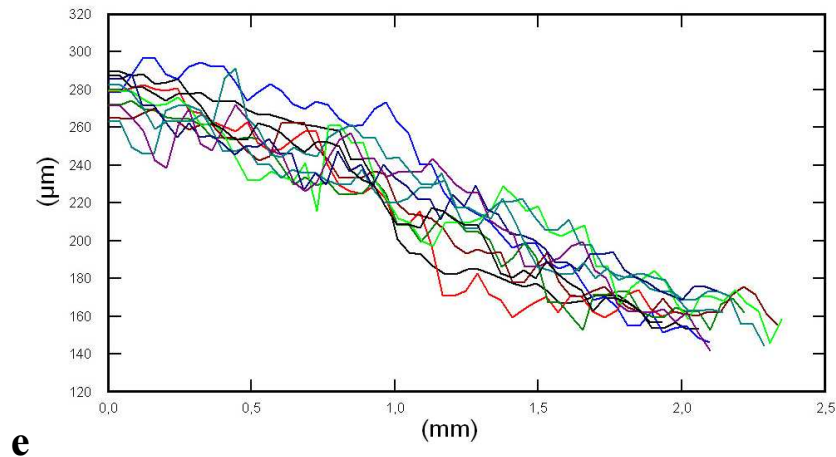


Abb. 5.17 a-e Vermessung der Risstiefe für Stempel 16b, hergestellt von Ehrenreich Hannibal.

Für die Darstellung wurde ein typischer Riss auf der Oberfläche des Stempels ausgewählt (Abb. 5.17a in gelbem Kästchen) und dieser wurde an insgesamt 25 unterschiedlichen Positionen des Rissverlaufs im Abstand von 1 mm vermessen (Abb. 5.17d). Ein einzelnes Tiefenprofil ist in Abb. 5.17b (Messposition auf dem Stempel) und 5.17c (Höhenprofil über den Riss) dargestellt, darunter findet sich eine Überlagerung aller gemessenen Tiefenprofile (Abb. 5.17e). Die dazu gehörigen Risstiefen der jeweiligen Messpositionen sind in Tabelle 5.10 zusammengestellt.

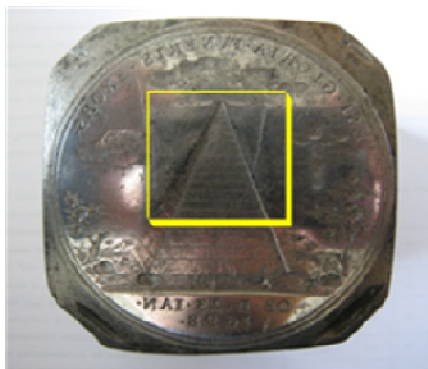
Tab. 5.10 Risstiefe an 25 verschiedenen Messpositionen von Stempel Nr. 16b

Linie	Risstiefe [μm]	HU [μm]	Linie	Risstiefe [μm]	HU [μm]
1	51	53	14	90	45
2	73	49	15	54	47
3	78	80	16	84	47
4	32	50	17	28	58
5	29	44	18	50	45
6	57	0	19	43	0
7	22	0	20	48	0
8	32	0	21	36	89
9	67	0	22	109	82
10	67	0	23	73	66

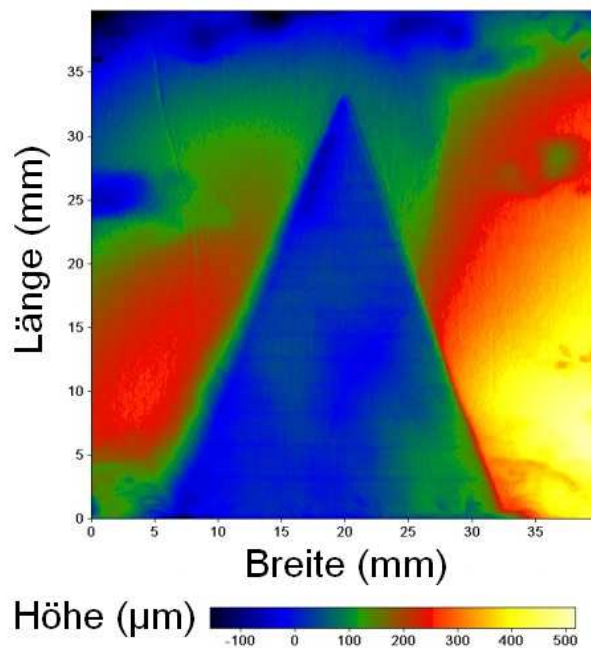
11	54	69	24	59	0
12	51	0	25	29	69
13	22	78			

HU = Höhenunterschied

Bei Mittelung aller Werte von den verschiedenen Messpositionen ergibt sich eine durchschnittliche Tiefe des Risses in der Oberfläche der Prägefläche von Stempel 16b mit $53,52 \pm 22,68 \mu\text{m}$, die relative Standardabweichung beträgt hierfür 42,38%.



1 cm



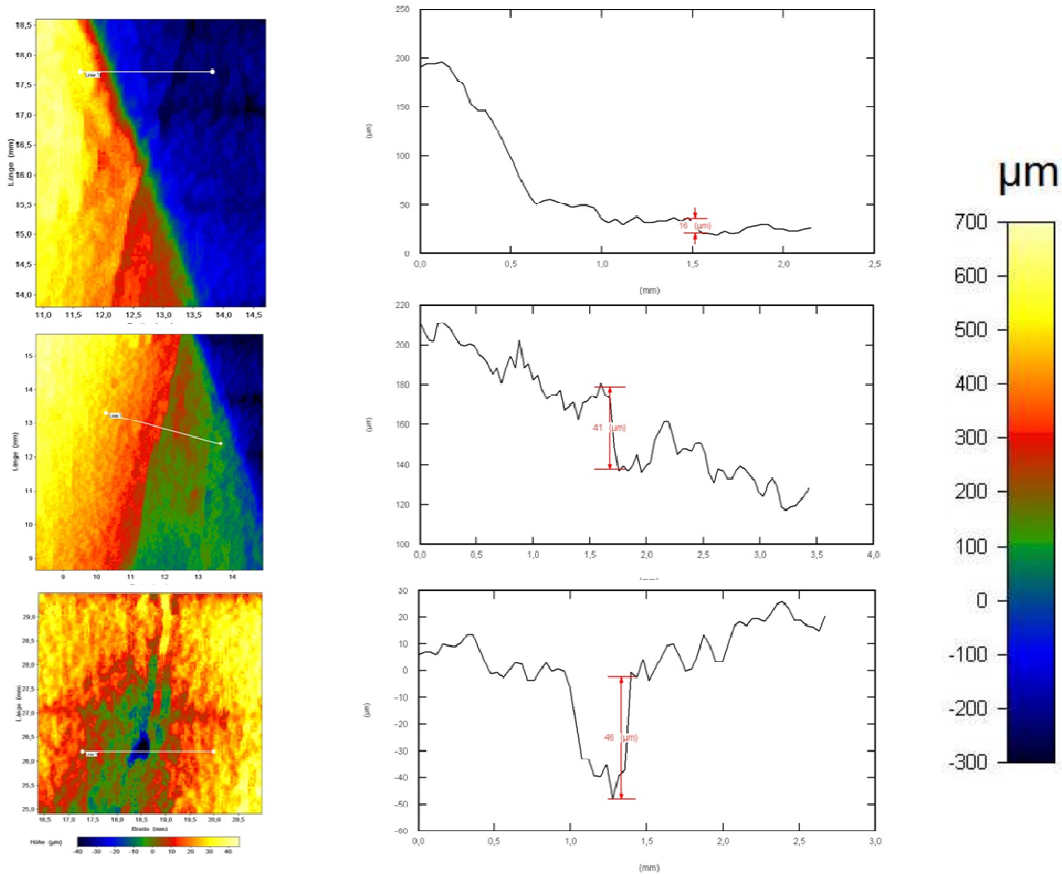


Abb. 5.18 Oberfläche von Stempel 1b (Arvid Karlsteen), links oben Foto der Prägefläche, rechts oben Weißlichtmikroskopische Aufnahme des links markierten gelben Bereiches, unten Vermessung eines Risses an drei unterschiedlichen Positionen.

Tab. 5.11 Risstiefe an 25 verschiedenen Messpositionen von Stempel Nr. 1b

Linie	Risstiefe [μm]	HU [μm]	Linie	Risstiefe [μm]	HU [μm]
1	21	27	14	61	25
2	35	39	15	19	37
3	47	25	16	28	28
4	30	53	17	28	0
5	29	0	18	24	0
6	35	0	19	21	53
7	67	35	20	31	52
8	25	0	21	22	48
9	22	41	22	28	0
10	37	0	23	27	61

11	60	55	24	35	0
12	33	0	25	39	22
13	38	0			

HU = Höhenunterschied

Im Vergleich zu Stempel 16b betrug die durchschnittliche Tiefe des Risses in der Oberfläche der Prägefläche von Stempel 1b nur 33,68 µm (Abb. 5.18). Auf der Prägefläche des Stempels 16b wurden insgesamt nur wenige Spalten und Risse gefunden, die meisten davon sind relativ tief (> 50 µm). Das Material dieses Stempels war spröde und hart, der Kohlenstoffgehalt war größer als 2% (siehe Abb.5.31) und damit können Carbidphasen, vorzugsweise Fe₃C, vorkommen. Dies wurde bereits als eine gute Materialqualität für Prägestempel identifiziert. Dem gegenüber wurden viele Spalten und Risse auf der Prägefläche des Stempels 1b gefunden, die meisten davon waren flach (< 50 µm). Das Material besitzt ebenfalls einen Kohlenstoffgehalt von größer als 2% (siehe Abb.5.38), der überwiegend als elementarer Kohlenstoff vorliegt. Die Härte des Materials ist relativ gering und der Stempel hat daher nur eine mittlere Materialqualität für Prägestempel.

Risse im Material oder Oberflächenstrukturen lassen sich auch dreidimensional darstellen. Abb. 5.19 zeigt ein dreidimensionales Bild von Stempel 9a, bei dem der gesamte Riss und sein dreidimensionaler Aufbau/Verlauf auf der Prägefläche dargestellt sind.



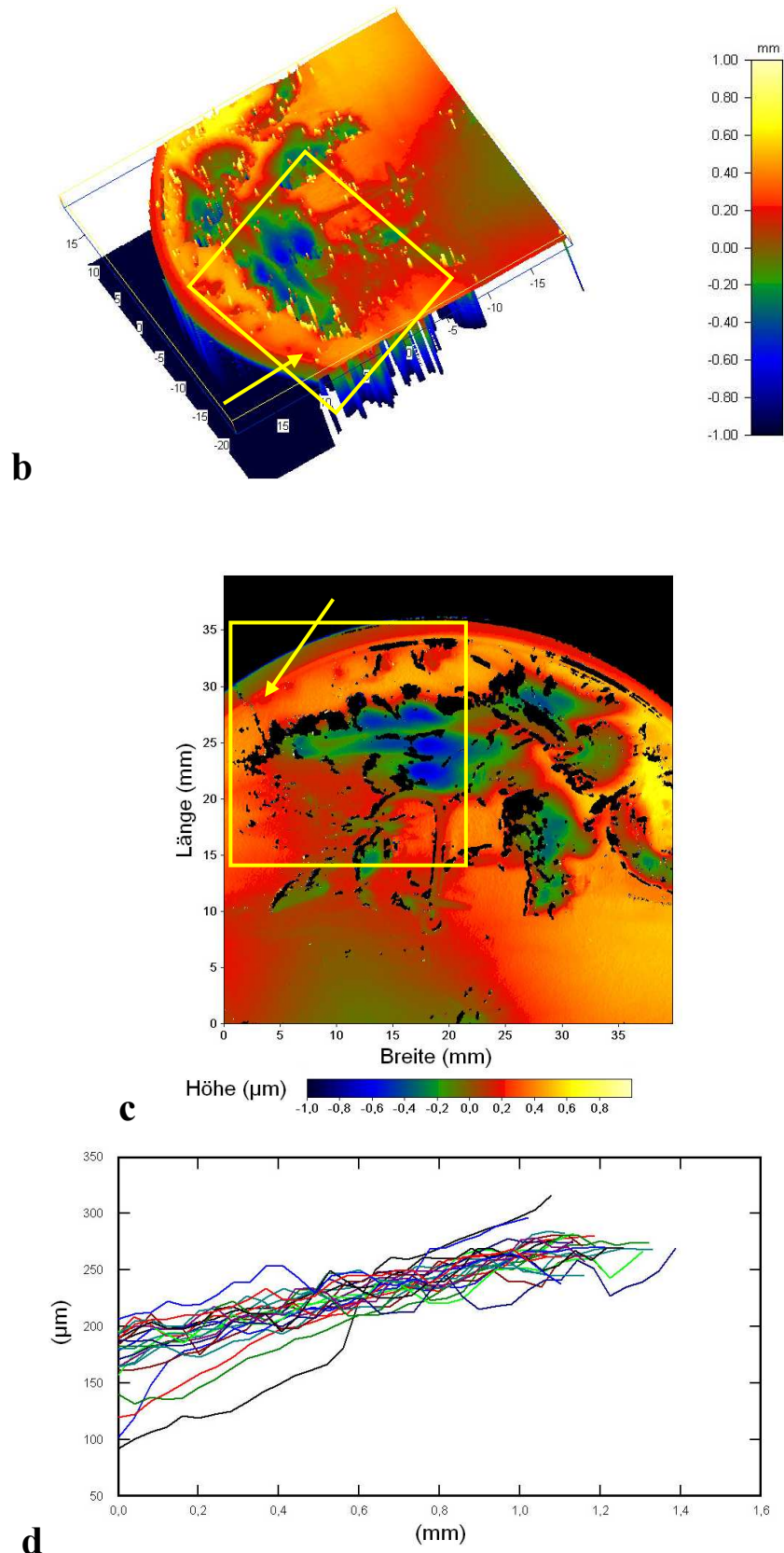


Abb. 5.19 a: Foto der Prägefläche von Stempel 9a; b und c: Dreidimensionale Darstellung der Messergebnisse eines Risses auf der Prägefläche (Pfeilmarkierung); d: Überlagerung von 20 Einzelmessungen des Tiefenprofils, erhalten im Abstand von jeweils 1 mm über den gesamten Rissverlauf.

Die durchschnittliche Tiefe beträgt für diesen Oberflächenriss 120 μm . Messungen beim 3D-Verfahren sind präziser als beim 2D-Verfahren (mit kleinerer RSD), jedoch wird ein deutlich höherer Zeitaufwand dafür benötigt. Dies zeigt Tabelle 5.12, in der 2D- und 3D-Messungen am gleichen Riss gegenübergestellt werden.

Tab. 5.12 Risstiefe an 25 verschiedenen Messpositionen von Stempel Nr. 9a, ermittelt über 2D- und 3D-Messverfahren

Linie	Risstiefe [μm] bei 2D-Messung	Linie	Risstiefe [μm] bei 3D-Messung
1	135	1	137
2	120	2	110
3	155	3	135
4	111	4	128
5	108	5	120
6	95	6	149
7	97	7	105
8	102	8	111
9	133	9	112
10	157	10	137
11	160	11	122
12	144	12	100
13	149	13	128
14	111	14	130
15	120	15	120
16	112	16	121
17	151	17	108
18	100	18	111
19	96	19	132
20	89	20	130
21	98	21	128
22	103	22	101
23	155	23	99
24	138	24	138
25	125	25	96
MW	122,56	MW	120,32
SD	23,215	SD	14,404
RSD	18,94%	RSD	11,97%

MW = Mittelwert, SD = Standardabweichung, RSD = relative Standardabweichung

1.5 Metallographische Untersuchungen

Aufgabe der Metallographie ist die qualitative und quantitative Beschreibung des Gefüges metallischer Werkstoffe.

Darunter soll die Ermittlung und Bestimmung der Art, Menge, Größe, Form, örtlichen Verteilung, Orientierungsbeziehungen und Realstruktur der Gefügebestandteile mit Hilfe direkt abbildender mikroskopischer Verfahren verstanden werden.

An einem neuzeitlichen geschädigten Stempel wurde getestet, welche Aussagen aus metallographischen Untersuchungen erhalten werden können. Dazu wurde der Stempel zuerst durchgeschnitten. Eine Fläche davon wurde geschliffen und poliert, dann mit 5% HNO₃ kurzzeitig geätzt. Die geätzte Fläche wurde mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend luftgetrocknet. Danach wurde sie mit einem optischen Mikroskop bei unterschiedlicher Vergrößerung betrachtet (Abb. 5.20).

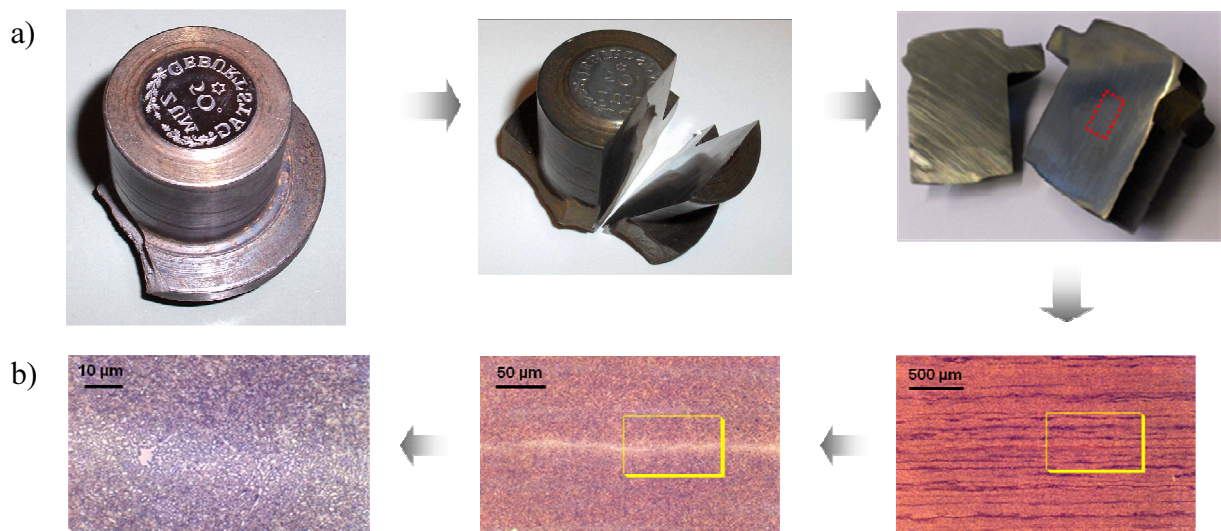


Abb. 5.20 Probenvorbereitung (a) und mikroskopische Aufnahmen (b) der erzeugten Schiffe eines modernen geschädigten Stempels (steigende Vergrößerung in (b) von rechts nach links).

Die weiße Linie in Abb. 5.20 b Mitte besteht aus Eisenkarbid Fe₃C. Dieser Bereich ist härter und spröder als die umgebende Matrix. Bei höherer Vergrößerung (Abb. 5.20 b links) lässt sich das Material als hoch legiertes Material beschreiben, da die Fläche von Fe₃C größer als 3.5% bezogen auf die gesamte Fläche ist.

Da die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten historischen Stempel allerdings nicht zerstörend untersucht werden durften, konnten auch keine

metallographischen Messungen an diesen historischen Objekten durchgeführt werden und zur Ermittlung der oben genannten Parameter musste auf optische Methoden zurückgegriffen werden.

2 Ergebnisse aus mechanischen bzw. werkstoffkundlichen Untersuchungen

Arbeitsgenauigkeit, Leistungsvermögen und Zuverlässigkeit von Werkzeugen beeinflussen wesentlich die Qualität der gefertigten Produkte. Dazu gehört u.a., wie lange ein Münz- oder Medaillenstempel durchhalten konnte, wie gut die Qualität einer damit hergestellten Münze oder Medaille war, wie gut die Reproduzierbarkeit des Prägevorgangs oder wie hoch Härte eines Stempels war, um einen Rohling einwandfrei zu pressen. Dies alles sind wichtige Anforderungen an einen guten Prägestempel. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des Stempelwerkzeugs im Zusammenhang mit den Messergebnissen von unterschiedlichen Messverfahren und in Bezug auf die mechanischen Aspekte des Prägevorgangs diskutiert.

2.1 Wärmebehandlungen eines Stempels

Bei einem Prägestempel werden an die unterschiedlichen Teile verschiedene mechanische Anforderungen gestellt, weshalb stufige und lokale Wärmebehandlungen bei einem Stempel durchgeführt wurden und werden. Für den Stempelkörper sind Zähigkeit, Elastizität, Zerspannbarkeit und Festigkeit sehr wichtig, während für die Prägefläche Härte, Härbarkeit, Verschleißwiderstand und Flächenpressungsbeständigkeit die wichtigste Rolle spielen. Dies soll in Abb. 5.21 für Stempel Nr. 109, hergestellt von Ernst Brabandt im Jahr 1690, verdeutlicht werden.

Es handelt sich um eine sogenannte „Zwittermedaille“ für Herzog Georg Wilhelm von Braunschweig-Lüneburg. Der Vorderseitenstempel stammt von dem an der Münzstätte Celle tätigen Stempelschneider Brabandt und der Rückseitenstempel von Arvid Karlsteen. Die unterschiedliche Beschaffenheit der Stempel könnte in der Praxis zu

Problemen geführt haben.

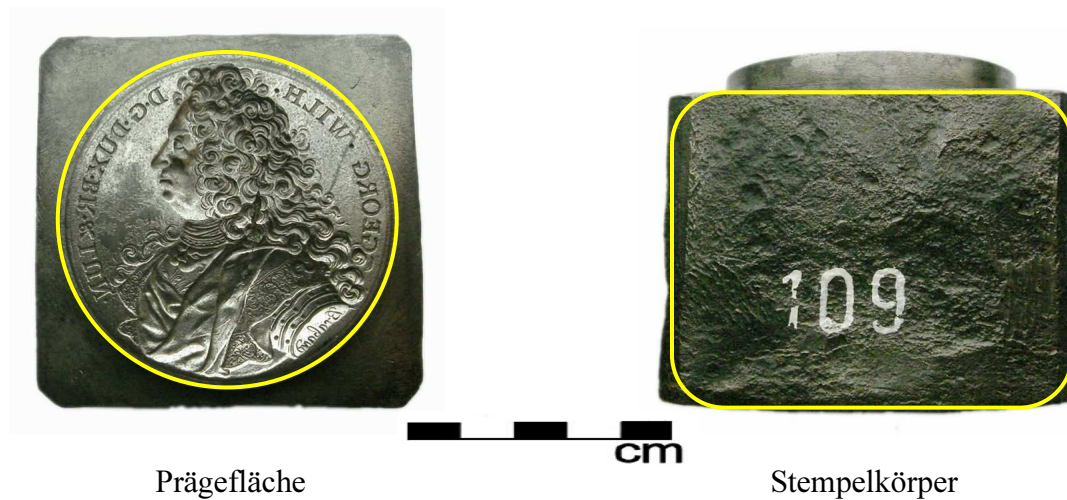


Abb. 5.21 Aufsicht und Seitenansicht des Vorderseitenstempels der Medaille
Brockmann 1987, Nr. 617.

Um die besten Gebrauchseigenschaften eines Stempels zu gewährleisten, müssen alle Parameter bei der Wärmebehandlung wie z. B. Temperatur, Zeit, Umgebung, Sauberkeit usw., so genau wie möglich kontrolliert werden. Schon geringe Veränderungen, z. B. höhere oder niedrigere Erwärmungstemperatur bzw. kurze oder verzögerte Haltezeit bei den Wärmebehandlungen der gleichen Ausgangsmaterialien können die Qualität der Endprodukte deutlich beeinflussen und ändern. Dieser Prozess ist kompliziert und stark von empirischen Erfahrungen geprägt, weshalb nur ein Hersteller mit umfangreichen praktischen Erfahrungen Stempel mit deutlich besseren Qualitäten erzeugen konnte. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Wärmebehandlungen und ihr Einfluss auf die Werkzeugqualität ausführlich diskutiert.

2.2 Technische Durchführung von Wärmebehandlungen

Ein Wärmebehandlungszyklus besteht aus den drei Teilschritten Erwärmen, Halten und Abkühlen (Abb. 5.22). Die sich beim Erwärmen und Abkühlen zwischen Rand- und Kernbereich des Werkstücks ergebenden Temperaturunterschiede führen zum Aufbau thermisch bedingter Spannungen, die Verzug oder Rissbildungen nach sich ziehen können.

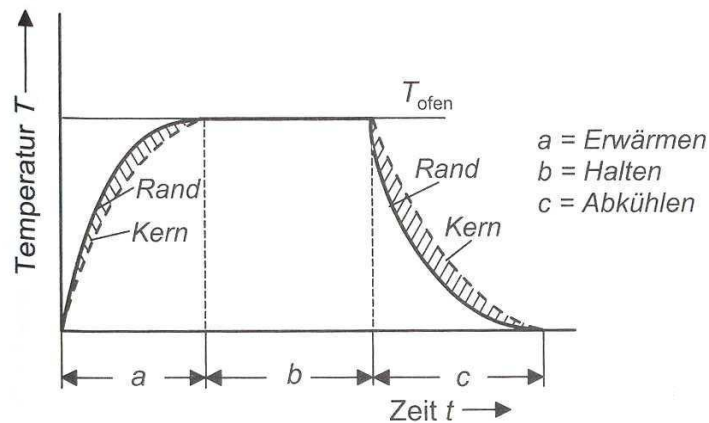


Abb. 5.22 Temperatur-Zeit-Verlauf eines Wärmebehandlungszyklus. ^[73]

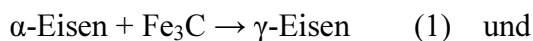
Sehr viele kritische Parameter liegen im Allgemeinen beim Abkühlungsprozess. Für die sehr häufig durchgeführten Wärmebehandlungen Härten, Vergüten und Aushärten werden vergleichsweise oft sehr hohe Abkühlgeschwindigkeiten benötigt, was auch als so genanntes Abschrecken bezeichnet wird. Durch Abschrecken kann die Diffusion und damit eine Ausscheidung grober Teilchen (zweite Phase) verhindert werden und der Mischkristall verbleibt im metastabilen übersättigten einphasigen Zustand. Eine wichtige Rolle bei dieser Art der Härtung spielt die Abkühlgeschwindigkeit, je größer die Unterkühlung (Temperaturdifferenz), desto mehr Martensit bildet sich. Das bedeutet, das Endprodukt wird zwar hart jedoch auch spröde. Allerdings erhöht sich die Rissgefahr auch deutlich, weshalb die Abkühlgeschwindigkeit sehr genau kontrolliert werden sollte. Daher kommt dem richtig gewählten und richtig angewandten Abschreckmedium (Wasser, wässrige Lösungen, Öle, Luft, und Kombinationen) eine große Bedeutung zu. ^[73]

2.2.1 Glühen

Der Glühprozess dient zum Abbau von Eigenspannungen. Eigenspannungen kommen bei der Werkstoffverarbeitung durch z. B. Gießen, Schweißen, Umformen oder anderen Wärmebehandlungen vor, sie können die Werkstoffe oder Bauteile sehr stark nachteilig beeinflussen. Der Spannungsabbau wird folglich umso weiter gehen, je höher die Glüh Temperatur und je länger die Glühdauer gewählt werden. Allerdings

kann ein vollständiger Spannungsabbau nicht eintreten.

Das Glühen hat auch ein wichtiges Ziel, ein grobkörniges und damit sehr ungleichmäßiges Gefüge des Werkstoffs in ein gleichmäßiges, feinkörniges Gefüge, z. B. ferritisch-perlitischer (kohlenstoffarm), perlitischer oder carbidisch-perlitischer (kohlenstoffreich) Art umzuwandeln. Eine solche, vor allem die Zähigkeit verbessernde Kornfeinung wird dadurch möglich, dass bei der Erwärmung oder bei dem Glühen des Werkstoffs im einphasigen Austenitgebiet nicht nur die Zweitphase Zementit (Fe_3C als Grobkörnchen) in Lösung geht, sondern auch die Matrixphase Ferrit (α -Eisen) durch die Keimbildung und das Wachsen von Austenitkörnern (γ -Eisen) aufgezehrt wird. Bei der direkt nachfolgenden Abkühlung bis Raumtemperatur entstehen wieder die beiden Phasen α -Eisen und Fe_3C , idealerweise mit verbesserter Homogenität. Es findet insgesamt mit



eine zweimalige Phasenumwandlung statt. Diese Phasenumwandlungen können zu einer feineren Gefügeausbildung führen, wenn durch erhöhte Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten eine große Anzahl von γ - bzw. α - und Fe_3C -Keimen gebildet wird.

Der Temperatur-Zeit-Verlauf für eine Glühbehandlung ist mit schematischen Gefügebildern in Abb. 5.23 dargestellt.

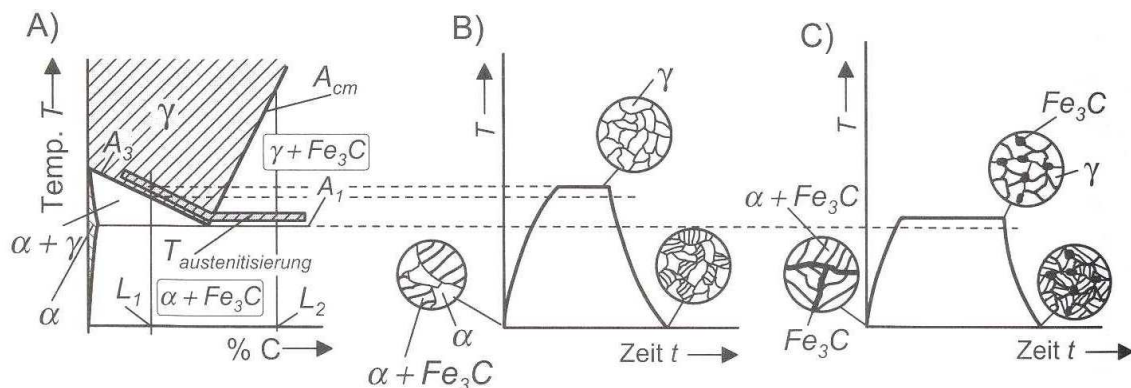
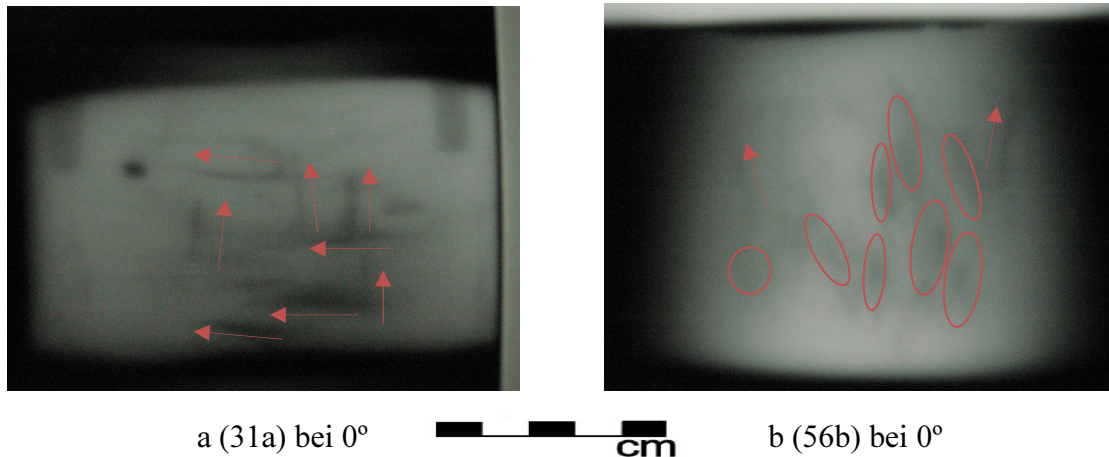


Abb. 5.23 Normalglühbehandlung; A) Zustandsdiagramm mit Austenitisierungstemperaturen, B) Untereutktoider Stahl, C) Übereutktoider Stahl. [74]

Der Temperatur-Zeit-Verlauf für eine Normalglühbehandlung ist mit schematischen Gefügebildern in Abb. 5.23 B dargestellt. Die Glüh Temperatur sollte zur Vermeidung einer Vergrößerung der Austenitkörner recht eng im Bereich von 20 bis 50°C über der jeweiligen Umwandlungstemperatur gehalten werden. Als Umwandlungstemperatur gilt bei untereutektoiden Stählen (L_1) die Temperatur A_3 , während bei übereutektoiden Stählen (L_2) die Temperatur A_1 vorgezogen wird (Abb. 5.23 A). Von einer Austenitisierung oberhalb A_{cm} wird abgesehen, weil mit der dann zu wählenden relativ hoch liegenden Glüh Temperatur eine Vergrößerung des austenitisierten Gefüges zu befürchten wäre. Weiterhin spricht für eine Austenitisierung nur oberhalb A_1 , dass bei dieser Temperatur bereits eine gewisse Einformung des an den Korngrenzen ausgeschiedenen Zementits (Abb. 5.23 C) stattfindet. Mit dieser Einformung wird das zusammenhängende Zementitnetzwerk an vielen Stellen unterbrochen, und es vermindert sich so seine versprödende Wirkung.^[74]

Die Glühdauer sollte ebenfalls im Hinblick auf Kornvergrößerung möglichst kurz gehalten werden, andererseits jedoch eine ausreichende Homogenisierung des Austenits gestatten. Wenn die Glühdauer kürzer ist als die theoretisch notwendige Zeit, wird wegen der nicht vollständig gelösten Zweitphase der Werkstoff nicht die theoretisch maximale Härte erreichen. Während einer zu langen Glühdauer wird eine Kornvergrößerung hervorrufen, die für eine Versprödung des Werkstoffs verantwortlich ist.

Die am Linearbeschleuniger für die Stempel 31a und 56b erhaltenen Messergebnisse stellen die eben diskutierten Situationen dar. Weil die Glühdauer zu kurz war, weisen die Stempel keine gute Homogenität in den inneren Strukturen auf und es liegen zahlreiche Risse und Lunker vor, die in alle räumlichen Richtungen weisen (Abb. 5.24 a und b).



a (31a) bei 0°

cm

b (56b) bei 0°

Abb. 5.24 Tomographieaufnahmen

a: Stempel 31a mit zahlreichen Rissen. Vorderseitenstempel von Samuel Lambelet für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 752/754.

b: Stempel 56b mit zahlreichen Rissen und Lunkern. Rückseitenstempel von Ernst Brabandt für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 700.

Der Stempel 31 a ist anlässlich der sich 1701 konkretisierenden Aussicht Hannovers auf den britischen Thron geschaffen worden. Hintergrund ist der Act of Settlement des Jahres 1701, der die britische Erbfolge regelt. Die Anregung zu dem Stempel stammt wiederum von Leibniz. Der Vorderseitenstempel wurde für zwei verschiedene Medaillen verwendet. Der Rückseitenstempel für die zweite Medaille (Brockmann 1987, Nr. 754) stammt nicht von Lambelet, sondern von Johann Peter Luttmer (1711-1775), der von 1758 bis zu seinem Tod im Jahre 1775 an der Münzstätte Clausthal als Eisenschneider, d.h. als Stempelgraveur tätig war. Es handelt sich also um eine Zwittermedaille der beiden zeitlich nacheinander in Clausthal beschäftigten Stempelschneider. Der Name Luttmers taucht nur dieses einzige Mal auf welfischen Medaillen auf. Lambelet war dagegen häufig für die gestalterisch anspruchsvolleren und künstlerisch hochwertigeren Medaillenstempel tätig. Luttmer dürfte als Urheber der in der Regel unsignierten Stempel für die tägliche Massenproduktion von Kursmünzen zu vermuten sein. Die Zwittermedaille ist mindestens ein halbes Jahrhundert nach der ersten Medaille entstanden. Der Rückseitenstempel Lambelets von 1701 war möglicherweise aufgrund der gleichen Probleme bei der Härtung unbrauchbar geworden.

Der Stempel 56b aus dem Jahre 1692 greift den Erwerb der Kurfürstenwürde durch

Herzog Ernst August im Jahre 1692 auf. Auch dieser Medaillentwurf stammt von Leibniz. Es existieren davon zwei unterschiedliche Ausführungen. Bei dem Entwurf Brockmann 1987, Nr. 699 ist die Gestaltung der Buchstaben nicht aufeinander abgestimmt. Der Rückseitenstempel zeigt einen Stempelriss links oben, die Medaille entsprechend seitenverkehrt rechts oben. Möglicherweise waren das die Gründe für eine zweite Fassung der Medaille. Die Komposition der Stempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 700 ist harmonischer. Beide Medaillen haben, die Zeichensetzung eingeschlossen, identische Beschriftungen. Die Rückseitenstempel weichen in geringfügigen gestalterischen Details voneinander ab. Die Rückseiten sind also nicht stempelgleich. Die Medaille Brockmann 699 ist unsigniert, während Brockmann 700 auf der Vorderseite die Initialen von Ernst Brabandt trägt.

Die Materialfehler, die sich im zweiten Beispiel aus den Messergebnissen des Linearbeschleunigers (Abb. 5.25 a und b, Stempel 109 und 154) erkennen lassen, könnten von einer zu langen Glühdauer hervorgerufen worden sein. Allerdings könnte es auch durch andere nicht optimal geführte Wärmebehandlungsprozesse, z. B. beim Härten oder Vergüten, ebenfalls zur Härtung und Versprödung des Materials gekommen sein. Zur Interpretation müssen deshalb die Messergebnisse aus anderen Messverfahren zusätzlich in Betracht gezogen werden.

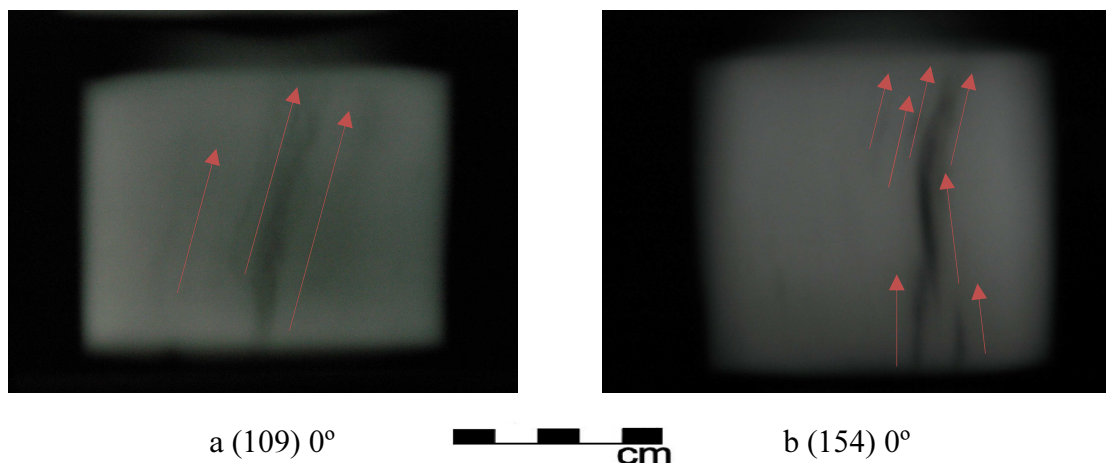


Abb. 5.25 Tomographieaufnahmen

a: Stempel 109 (1690): Vorderseitenstempel der Medaille Brockmann 1987, Nr. 617;

b: Stempel 154 (1700), mit zahlreichen parallel verlaufenden Rissen.

Beide Stempel wurden hergestellt von Ernst Brabandt.

2.2.2 Härten

Ein Eisenprodukt wird gehärtet, wenn es aus dem austenitisierten Zustand mit solcher Geschwindigkeit abgekühlt wird, dass es durch Martensitbildung eine erhebliche Härtesteigerung erfährt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit muss dabei so groß sein, dass die diffusionsgesteuerte Umwandlungsreaktion „Austenit \rightarrow Ferrit + Carbide“ vermieden wird. Die zur vollständigen Unterkühlung diffusionsgesteuerter Vorgänge erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit heißt kritische Abkühlungsgeschwindigkeit v_{crit} , sie ist in einem schematischen ZTU-Diagramm im Vergleich zu einer „normalisierenden“ Abkühlung dargestellt (Abb. 5.26).

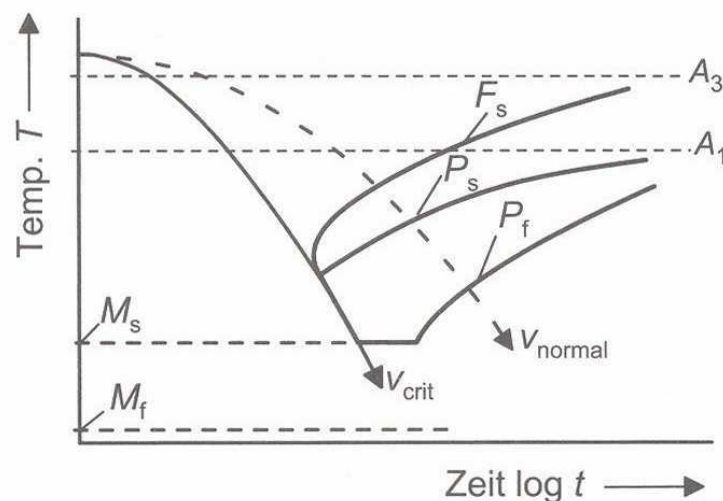


Abb. 5.26 Abkühlungsgeschwindigkeiten beim Härten und Normalglühen von Eisenprodukten; F_s , P_s , M_s : Beginn (Start) der Ferrit-, Perlit-, Martensitbildung; P_f , M_f : Ende (Finish) der Perlit-, Martensitbildung. ^[75]

Die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit kann also je nach chemischer Zusammensetzung des Werkstoffs in einem großen Bereich variieren, z. B. ist zur Härtung unlegierter Stähle eine Abkühlung in Wasser geeignet, während zur Härtung niedriglegierter Stähle eine Abkühlung in Öl und zur Härtung hochlegierter Stähle eine Abkühlung nur noch an Luft erforderlich ist. Aus der Abb. 5.26 kann entnommen werden, dass die Martensitbildung mit Unterschreiten der Temperatur M_s beginnt und mit Erreichen der Temperatur M_f beendet ist. Bei überkritisch schnellen Abkühlungen auf Temperaturen zwischen M_s und M_f besteht das gehärtete Stahlgefüge aus diffusionslos umgewandeltem Martensit und noch nicht umgewandeltem Restaustenit.

Je größer die Abschreckgeschwindigkeit ist, desto mehr Restaustenit wird in dem abzukühlenden Material bleiben. Dieser übrig gebliebene Restaustenit beeinflusst die Härte des Eisenprodukts deutlich negativ. Wenn Wasser als einziges Kühlmedium benutzt wurde, kam diese Situation sehr häufig vor. Einerseits werden hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten gerade bei hohen Temperaturen benötigt, wo die Geschwindigkeit diffusionsgesteuerter Phasenumwandlungen besonders groß ist, andererseits sollte im Hinblick auf eine erhöhte Rissbildungsgefahr die Abkühlungsgeschwindigkeit im Bereich der Martensitbildung bereits auf einen möglichst niedrigen Wert abgesunken sein. Allerdings lässt sich das unerwünschte Abkühlverhalten in reinem Wasser durch bestimmte Salzzusätze, z. B. 10% NaCl, erheblich verbessern, da die Zusätze durch Destabilisierung der Dampfhaut eine bei höheren Temperaturen beginnende, sehr kühlintensive Kochphase hervorrufen. Im Vergleich zu Wasser haben Öle eine deutlich geringere Abkühlwirkung, weisen aber ein recht günstiges Abschreckverhalten auf. Im kritischen Temperaturbereich der Martensitbildung besitzen Öle vorteilhafterweise eine niedrigere Abkühlgeschwindigkeit. Eine noch bessere Verfahrensvariante besteht aus der Kombination von zwei Kühlmedien. Hierbei wird das Bauteil zunächst in Wasser abgeschreckt, damit sich über den ganzen Querschnitt eine unterhalb der Perlitstufe liegende Temperatur einstellen kann, dann wird das Bauteil anschließend in einem Ölbad im Bereich der Martensitbildung langsam und gleichmäßig abgekühlt. Wegen der zahlreichen variierenden Parameter, z. B. geeigneten Erwärmungstemperaturen und die geeigneten Kühlmedien bei verschiedene Ausgangsmaterialien, Haltezeit in unterschiedlichen Kühlmedien, Wechselzeitpunkt von einem zum anderen Kühlmedium und so weiter, brauchten die Stempelhersteller beim Abschrecken umfangreiche praktische Erfahrungen, um Stempel mit zufriedenstellenden Qualitäten und genügender Lebensdauer herzustellen. Was außerdem nicht vernachlässigt werden darf ist die Tatsache, dass es vor 300 Jahren keine präzisen Temperaturmessverfahren gab. Beim Erwärmen und Abschrecken stand nur die Farbe des Bauteils als nahezu einzige Regelgröße für die Temperatur zur Verfügung. In der Abb. 5.27 sind zwei Oberflächenaufnahmen (REM) der Stempel 27a und 27b

dargestellt. Die Strukturen beider Oberflächen zeigen eine gute feinkörnige homogenisierte Austenitverteilung auf Martensitmatrix (kohlenstoffreich). Damit haben die Stempel geringere Sprödbruchempfindlichkeit, bessere Zähigkeit und höhere Festigkeit.^[74]

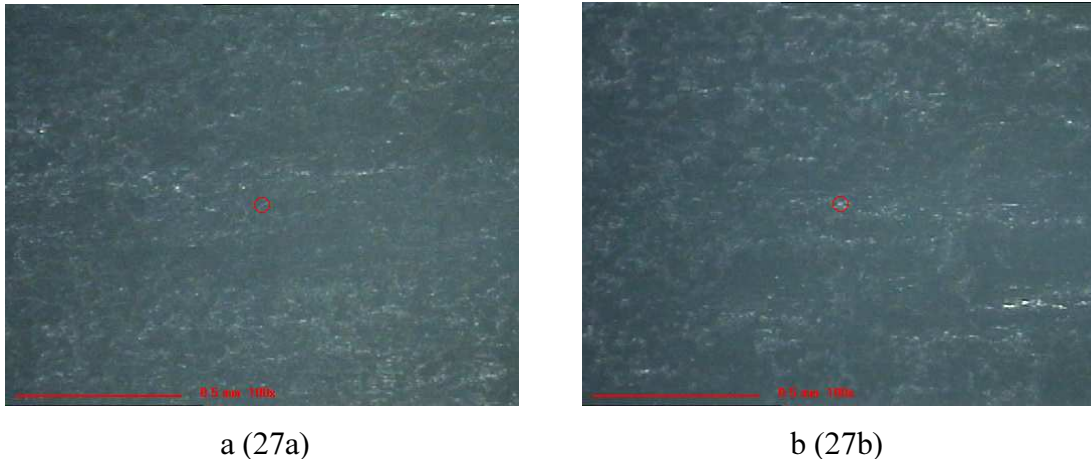


Abb. 5.27 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stempeloberflächen, a: Stempel 27a (1700), b: Stempel 27b (1700). Vorder- und Rückseite für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 628.

Die Medaille des Herzogs Georg Wilhelm von Braunschweig-Lüneburg (reg. 1645/1665-1705) aus dem Jahre 1700 preist den Frieden als Ziel und Lohn der Mühen. Das Welfenross auf der Rückseite wendet den Blick zurück. Wahrscheinlich soll die Medaille anlässlich des Jahrhundertwechsels auf die Friedensherrschaft des Herzogs zurückblicken.

Zum Vergleich werden die Messergebnisse am Linearbeschleuniger herangezogen (Abb. 5.28 a und b). Stempel 27a weist keine Risse oder Lunker im Inneren auf und gehört damit zu den wenigen nahezu schädigungsfreien hier untersuchten Stempel Exemplaren. Die Abbildungen, die mit den beiden Methoden erhalten wurden können so interpretiert werden, dass beide Stempel eine gute Homogenität in den inneren Strukturen aufweisen und keine oder kaum Risse vorhanden sind (siehe Abb. 5.28 a und b).

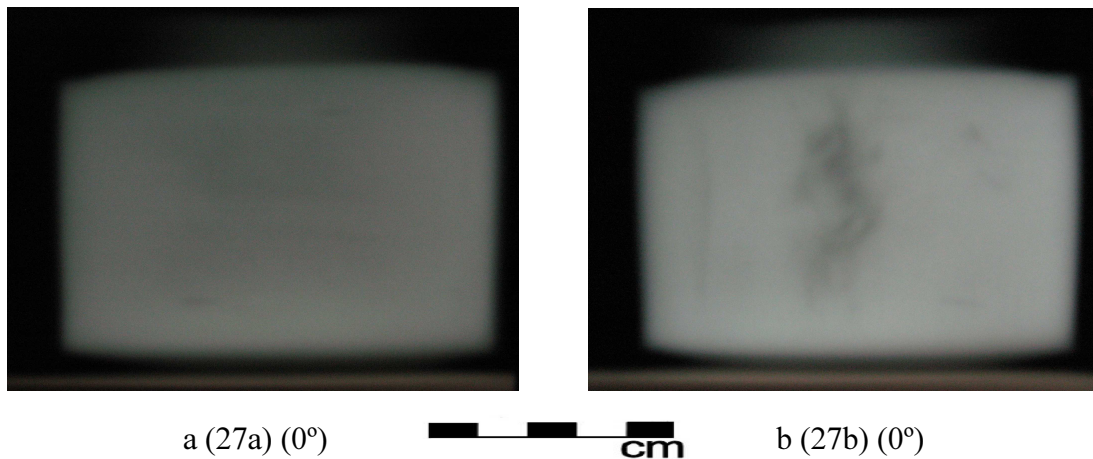


Abb. 5.28 Tomographieaufnahmen der Stempel 27a (a) und 27b (b) des Stempelschneiders Gabriel Le Clerc.

Die Ergebnisse beider Messverfahren zusammen betrachtet lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Stempelkörper eine sehr gute Materialqualität aufweisen, und damit geringere Spröbruchempfindlichkeit, bessere Zähigkeit und höhere Festigkeit besitzen. Der Stempelhersteller Gabriel Le Clerc wurde in der Schweiz geboren. Im Verlauf seines Schaffens hatte er von 1685 bis 1737 in Basel, Kassel und Berlin und von 1737 bis 1743 in Bremen gearbeitet, wo er im Jahr 1743 gestorben ist. Während seiner Tätigkeit hat er in vielen verschiedenen Münzwerkstätten an unterschiedlichen Orten unterschiedlichste Stahlqualitäten verarbeitet und dabei offenbar entsprechende Erfahrungen für die Stempelherstellung gesammelt. Seine Medaillenstempel besitzen im Vergleich zu denen anderer Hersteller aus früheren Herstellungszeiten eine wesentlich bessere Qualität.

Stempel mit ähnlicher Oberflächenstruktur der Stempelkörper, also mit einem bestimmten Anteil am Restaustenit, können bei besonderen Beanspruchungen, nämlich bei hoher Flächenpressung oder bei kräftiger Schlagbeanspruchung von Vorteil sein, weil sie durch plastische Verformung und Verfestigung einen Abbau lokaler Spannungsspitzen ermöglichen.

Eine andere besondere ungünstige Wirkung bei einem raschen Abkühlen von hohen Temperaturen ist die sog. Volumenexpansion, die im Randbereich beginnt und erst danach im Kern abläuft. Ursache der Volumenvergrößerungen ist die Umwandlung

des dichtgepackten Austenits mit kfz-Struktur in die weniger dichte krz-Struktur des Martensits. Da die durch Austenitumwandlung hervorgerufenen Volumenänderungen die thermischen übertreffen, entwickeln sich bei durchgehärteten Teilen am Rand unerwünschte Zugspannungen, weshalb Härterisse in aller Regel als Oberflächenrisse auftreten. Als bildliche Erläuterung hierzu dient das in Abb. 5.29 dargestellte Beispiel, das die tomographische Messung für Stempel 1b zeigt. Für eine Interpretation werden auch die Aussagen aus den Grafiken 5.18 und 5.9 herangezogen.

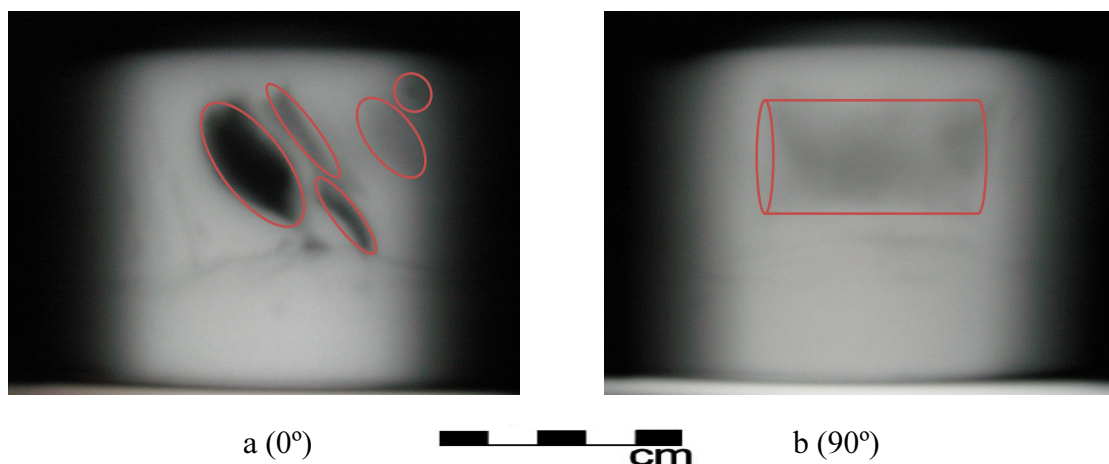


Abb. 5.29 Tomographiaufnahmen von Stempel 1b für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 724 von Arvid Karlsteen (1698), a: 0°, b: 90° - Messposition.

Die Ergebnisse der Tomographie zeigen deutlich, dass sich ein großer Volumenfehler in der Mitte der inneren Struktur des Stempels befindet. Dies kann durch die sogenannte Volumenexpansion beim raschen Abkühlen von hohen Temperaturen hervorgerufen worden sein. Von den Bildern bei 0° und 90° konnte Breite und Länge des Volumenfehlers grob berechnet und abgeschätzt werden, wie stark der Volumenexpansionseffekt bei der Herstellung dieses Stempels gewesen ist. Für das in Abb. 5.29 gezeigte Beispiel ergibt sich so ein Volumenexpansionseffekt von $1\text{cm} \times 3\text{cm} \times 5\text{cm}$ (der größte Lunker). Durch Austenitumwandlung hervorgerufene Volumenänderungen entwickeln sich am Rand Zugspannungen, weshalb Härterisse als Oberflächenrisse auftreten können. Diese wurden durch die konfokale Weißlichtmesstechnik analysiert (Abb. 5.18). Aus diesen Messergebnissen wurde die durchschnittliche Tiefe des sich entlang der Volumenexpansion befindenden Risses ausgerechnet und eine durchschnittliche Risttiefe von $33\ \mu\text{m}$ ermittelt. Außer dem

Haupttriss kommen auch viele weitere Spalten und Risse auf der Prägeoberfläche vor, die meisten davon sind jedoch flach ($< 50 \mu\text{m}$). Das Material des Stempels 1b wurde als ein relativ weiches Material beurteilt, dies spiegelt selbstverständlich die Eigenschaften der in dem Endprodukt verbliebenen weicheren Austenitphasen wider. Aus den Ergebnissen der μ -RFA (Abb. 5.9) kann man die Elementverteilungen einiger Elemente entlang des Haupttrisses erkennen, der auch bei dem raschen Abkühlen von hohen Temperaturen entstanden sein kann.

2.2.3 Vergüten

Das Ziel des Vergütens besteht in der Erzeugung eines möglichst festen Gefüges mit einer für den jeweiligen Anwendungsfall ausreichenden Zähigkeit. Von den ausschließlich durch Wärmebehandlung einstellbaren Gefügen lässt sich dieses Ziel mit am besten durch Erwärmen eines gehärteten, martensitischen Gefüges, das in diesem speziellen Fall als Anlassen bezeichnet wird, erreichen. Das Anlassen des Martensits und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen führen zu einschneidenden Änderungen der mechanischen Eigenschaften. Mit der Ausscheidung von Carbiden wird die C-Übersättigung des Martensits verringert und eine starke Entfestigung des Martensits eingeleitet. So führt das Anlassen des Martensits zwar zu einem Verlust an Härte und Festigkeit, gleichzeitig aber zu einem bedeutsamen Gewinn an Zähigkeit. Damit lassen sich bei Stählen durch Härten und anschließendes Anlassen Gefüge erzielen, die je nach Anlasstemperatur eine so außergewöhnliche Kombination ihres Widerstandes gegen plastische Verformung (Festigkeit) und gegen spröden Bruch (Zähigkeit) aufweisen, dass diese Behandlung als „Vergüten“ bezeichnet wird. Der Verlauf von Festigkeit R_m und Zähigkeit A_v in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur für ein gehärtetes Eisenmaterial ist in Abb. 5.30 schematisch dargestellt.

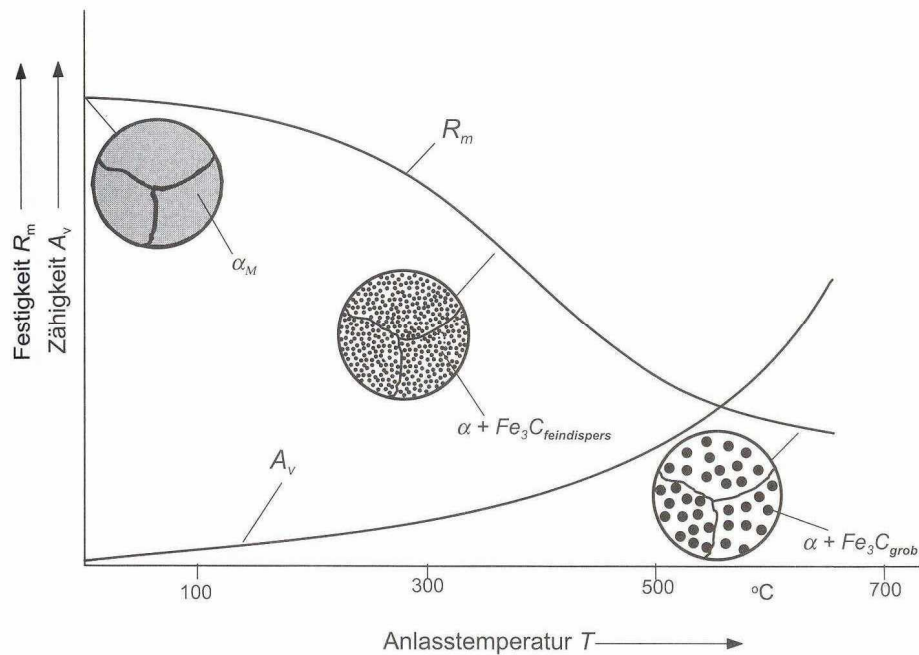


Abb. 5.30 Änderung der mechanischen Eigenschaften beim Anlassen eines gehärteten Eisenprodukts. [76]

Es ist sehr wichtig, dass die Anlassbehandlung direkt unmittelbar nach dem Abschrecken vorgenommen wird. Hier stellt die Anlasstemperatur den entscheidenden Einflussparameter dar. Bei niedrigeren Anlasstemperaturen werden feinere Carbidausscheidungen mit recht hohen Festigkeiten bei mäßiger Zähigkeit erzielt, die hohe Festigkeit resultiert vor allem aus den hohen Spannungen.

In Abb. 5.31 sind Mikroskopieaufnahmen für den Stempel 16b zusammengestellt. Die beiden Bilder stellen homogenisierte Verteilungen der Carbidausscheidungen auf der Oberflächen des Stempels dar (siehe auch rechtes Phasenbild in Abb. 5.30). Zur Diskussion werden auch die in Abb. 5.17 vorgestellten Ergebnisse verwendet. Der Grund für die Carbidausscheidungen lag höchstwahrscheinlich bei einer möglicherweise zu niedrigeren Anlasstemperatur. [76]

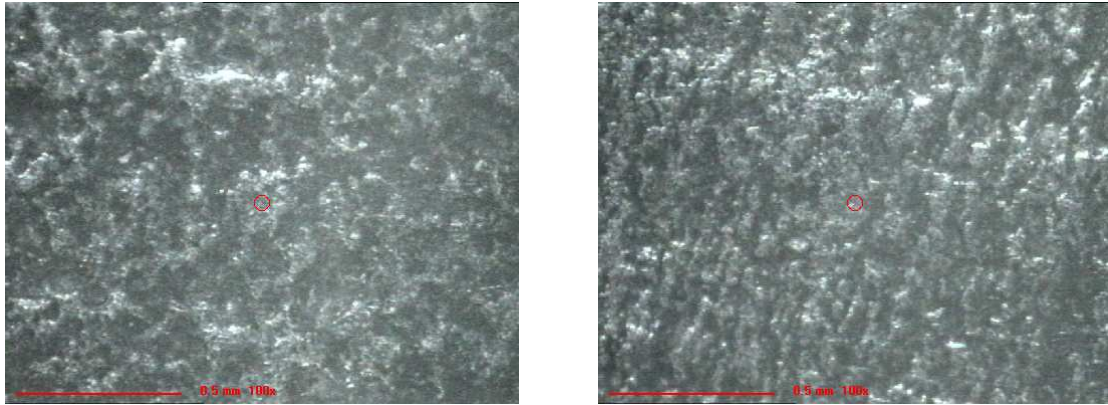


Abb. 5.31 Mikroskopieaufnahme der Oberfläche von Stempel 16b für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 805. Aufgenommen an zwei unterschiedlichen Oberflächenpositionen, Ehrenreich Hannibal (1710).

Aus den in Abb. 5.17 dargestellten Risstiefen für den Stempel 16b wurde die durchschnittliche Tiefe des Risses mit $53 \mu\text{m}$ ausgerechnet. Außer dem Hauptriss kommen nur wenige weitere Spalten und Risse auf der Prägeoberfläche vor, die meisten davon sind tief ($> 50 \mu\text{m}$). Das Material des Stempels 16b wurde daher als ein relativ sprödes, hartes Material beurteilt, was auf eine möglicherweise zu niedrigeren Anlasstemperatur zurückgeführt werden kann.

Während bei niedrigeren Anlasstemperaturen ein Material mit hoher Festigkeit erzeugt wird, bewirken höhere Anlasstemperaturen wegen der zunehmenden Teilchenvergrößerung auch eine Vergrößerung der Teilchenabstände, womit sich eine deutliche Verminderung der Festigkeit, allerdings in Folge zunehmender Plastizität auch eine beachtliche Erhöhung der Zähigkeit ergibt. In Abb. 5.32 zeigen die mikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche von Stempel 167 (Philipp Heinrich Müller) viele grobkörnigen Teilchen, die durch zu hohe Anlasstemperaturen hervorgerufen worden sein könnten.

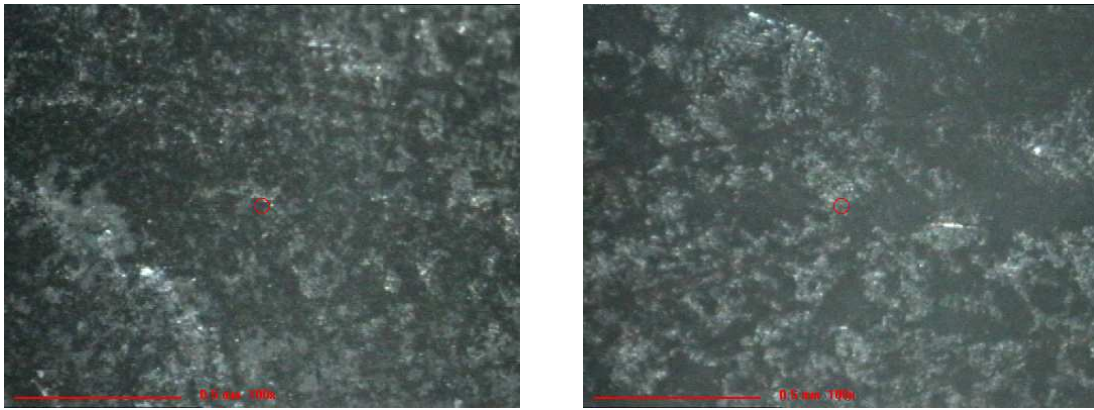


Abb. 5.32 Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 167 (Philipp Heinrich Müller).

Ein besonderes, häufig verwendetes Vergütungsverfahren ist das Umwandeln in die Bainitstufe, und zwar in der unteren Bainitstufe. Aus der Abkühlungskurve in Abb. 5.33 kann man schlussfolgern, dass sich nach entsprechend langem Halten ein Gefüge der unteren Bainitstufe ausbildet, wenn man ein Material aus dem Austenitgebiet sehr rasch auf eine Temperatur knapp oberhalb M_s abkühlt, aber dabei seine Umwandlung in der Perlitstufe vermeidet.

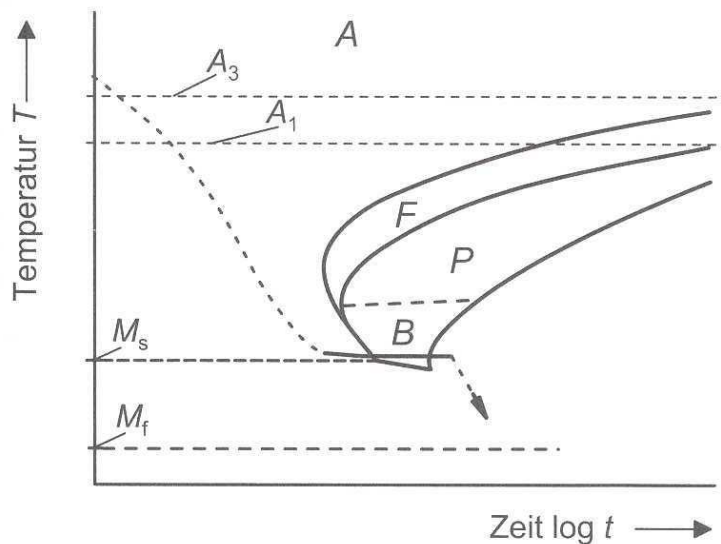


Abb. 5.33 Bainitumwandeln. (Symbole analog zu Abb. 5.26).^[75]

Im unteren Bainitbereich tritt der Ferrit bereits in Form einzelner Platten auf, die nach einem der Martensitumwandlung ähnlichen Schermechanismus gebildet werden. Die Keime der Carbideilchen werden wohl auch an Austenit/Ferrit-Grenzflächen gebildet,

da sich die Ferritfront im Zuge der weiteren Umwandlung aber fortbewegt, erscheinen die Carbide dann als Ausscheidungen im Ferrit. Abb. 5.34 stellt eine untere Bainitstruktur schematisch dar.

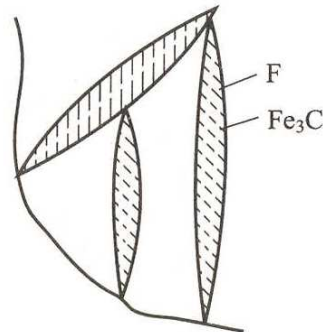


Abb. 5.34 schematische Darstellung einer unteren Bainitstruktur. (F: Ferrit) ^[75]

Das auf diese Weise gebildete Bainitgefüge weist sowohl strukturelle als auch von den Eigenschaften her große Ähnlichkeiten mit einem niedrig angelassenen Vergütungsgefüge auf. Das Bainitumwandeln im unteren Temperaturbereich besitzt einige Vorteile im Vergleich zum normalen Vergüten. Neben der gleicher Härte kann das Bauteil durch dieses Verfahren noch höhere Zähigkeit und Duktilität erhalten. In Folge des beim Halten stattfindenden Temperatenausgleichs zwischen Rand und Kern werden Verzug und Rissgefahr merklich herabgesetzt. In der folgenden Abb. 5.35.1 – Abb. 5.35.3 werden einige Mikroskopieaufnahmen vorgestellt, die typische untere Bainitgefüge als Oberflächenstrukturen zeigen.

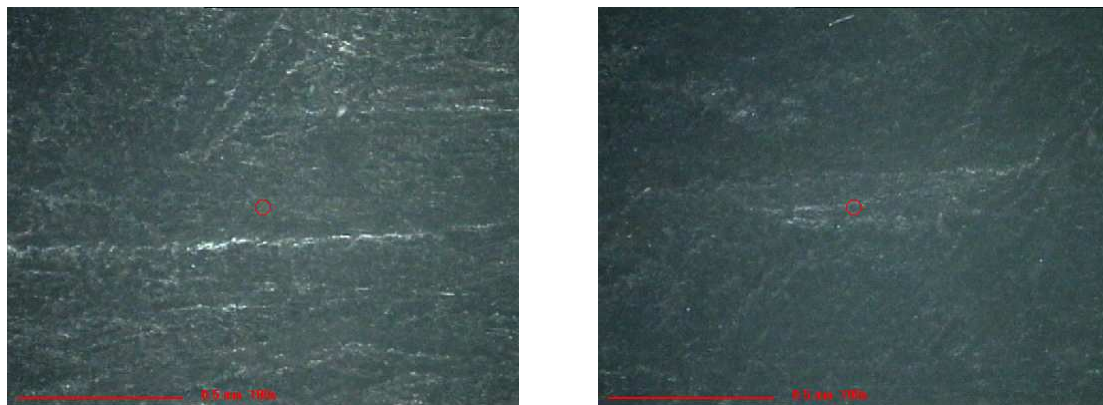


Abb. 5.35.1 Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 8a (Gabriel Le Clerc, 1698). Vorderseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 622.

Von dem Vorderseitentyp der Medaille des medaillenfreudigen Herzogs Georg Wilhelm existieren vier verschiedene Ausführungen, von denen zwei von Arvid Karlsteen (Brockmann 1987, Nr. 618, von 1691 und Nr. 624, von 1699) sowie einer von Gabriel Le Clerc (Brockmann 1987, Nr. 622, von 1698) stammen. Ein Typ ist unsigniert (Brockmann 1987, Nr. 621, von 1696)

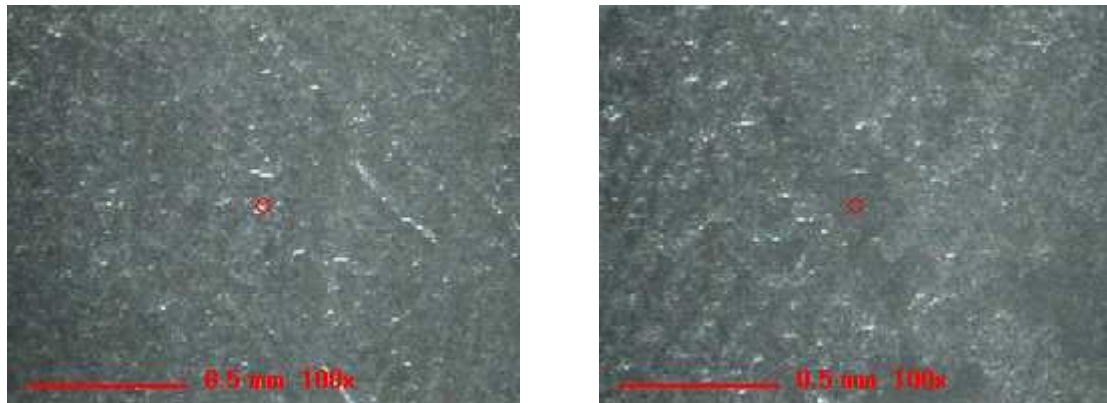


Abb. 5.35.2 Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 148 (Paul Heinrich Goedeke, 1754 in Hamburg).

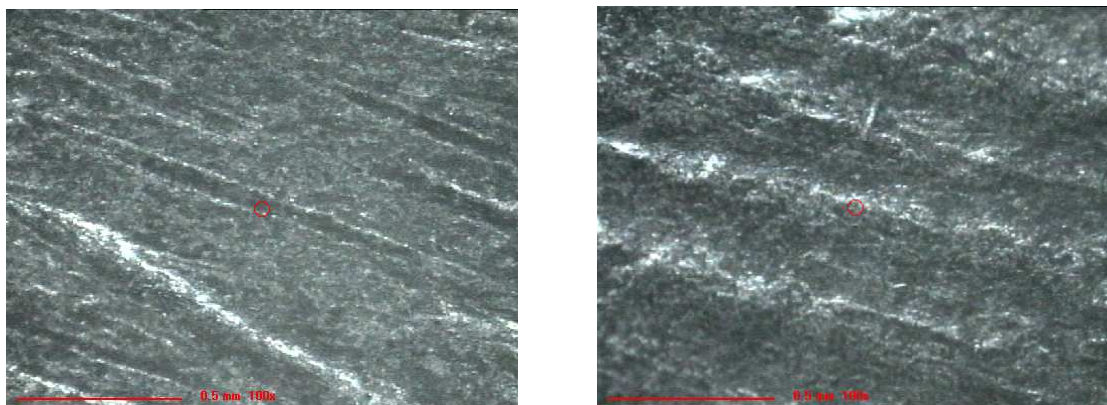


Abb. 5.35.3 Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 7b (Raimund Faltz, 1658 – 1703 in Berlin und Straßburg).
Rückseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 831.

Die Medaille 7b gehört zu einer kleinen Serie, die der Königlich Preußische Hofmedailleur Raimund Faltz aus Berlin als Auftragsarbeit in Hannover für den dortigen Hof angefertigt hat. Zu seinem Auftrag gehörte auch die Überwachung der Ausprägung vor Ort, um gegebenenfalls nachbessern zu können. Wie wichtig diese Absprache war, zeigt sich an den technischen Problemen, die man mit dem gerissenen

Stempel hatte. Ohne die Manschette wäre er weiter kaputt gegangen. Die mächtige, aufrecht stehende Säule symbolisiert die Rechtschaffenheit, von der in dem Motto IN RECTO DECUS (In der Rechtschaffenheit ist Ehre) die Rede ist. Mit Säule und lateinischer Devise auf der Rückseite gibt es eine Anzahl weiterer Medaillen von Ernst Brabandt (Brockmann 1987, Nr. 830) und Ehrenreich Hannibal (Brockmann 1987, Nr. 832-834, siehe unten Rückseitenstempel 49b). Die oben mit sieben Pfauenfedern verzierte Säule kommt im welfischen Wappen und auf anderen Medaillen vor (z. B. Brockmann 1987, Nr. 618-623, vgl. unten Rückseitenstempel 6b). Die Medaillen Brockmann 1987, Nr. 830-834 greifen das Säulenmotiv unter Weglassung der Pfauenfedern als Bildzitat auf (Abb. 5.36, Prägeoberfläche vom Stempel 7b).



Abb. 5.36 Prägeoberfläche vom Stempel 7b

Das Bainitumwandeln ist wegen zahlreicher Vorteile ein sehr wichtiges und geeignetes Vergütungsverfahren für Eisenprodukte. Allerdings ist es trotz der vielen Vorteile nicht leicht umzusetzen, weil viele Parameter diesen Prozess beeinflussen können. So muss die Abkühlungsgeschwindigkeit genau und präzise kontrolliert werden, um möglicherweise alle Gefügestrukturen bis zum unteren Bainitgefüge umzuwandeln. Bei einer nicht ausreichend hohen Abkühlungsgeschwindigkeit (langsamer als V_{crit}) werden die Produkte zum oberen Bainitgefüge oder sogar bis zum Perlitausscheidungsbereich umgewandelt. Die Gefüge der oberen Bainitstufe besitzen wegen zu grober Ausbildung ihrer Carbidausscheidungen keine zufrieden

stellenden Zähigkeitseigenschaften, weshalb hier das Auswählen der Kühlmedien eine wesentlich bedeutsamere Rolle spielt. Für diese Auswahl benötigen die Hersteller selbstverständlich umfangreiche praktische Erfahrungen. In Abb. 5.37 sind eine obere Bainitstruktur (a und b) und das Messergebnis (c) des Stempels 7a (Raimund Faltz, 1658 – 1703 in Berlin und Straßburg) schematisch gegenübergestellt.

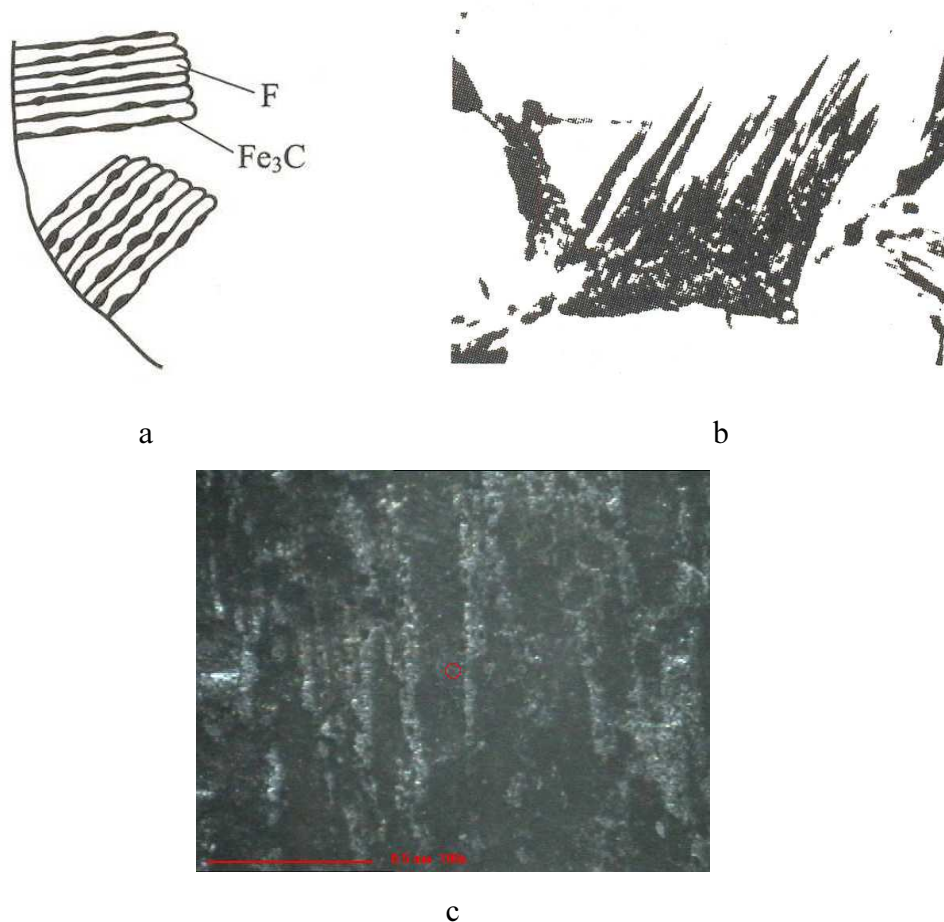


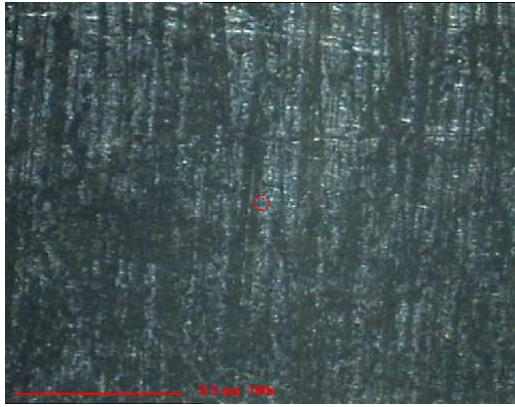
Abb. 5.37 Schematische Darstellung der oberen Bainitstruktur (a und b); und Mikroskopaufnahme der Oberfläche von Stempel 7a (c), Vorderseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 831. (Raimund Faltz, 1658 – 1703 in Berlin und Straßburg).

Der signierte Porträtstempel zeigt Beschädigungen am Medaillenrand. Es handelt sich um Abplatzungen, die jedoch nicht so gravierend sind, wie der Riss auf dem oben diskutierten Rückseitenstempel. Die oben erwähnten Arbeiten der drei Medailleure sind qualitativ ebenbürtig. In Anbetracht der großen technischen Probleme die der berühmte Berliner Kollege hatte, konnte man auf die Fertigkeiten der Hausmedailleure an den welfischen Münzstätten auf keinen Fall verzichten. Dies ist

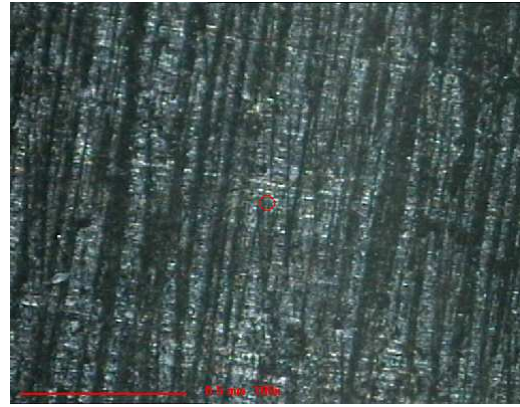
von einiger Bedeutung, weil der Name von Faltz in der Technikgeschichte der Münz- und Medaillenprägung mit der Einführung der in Frankreich schon gebräuchlichen Spindelpresse (französisch: Balancier) verbunden ist. Diese technische Neuerung sollte den Münzstättenbetrieb im 18. Jahrhundert revolutionieren. Mit dem Balancier konnten viel höhere Prägedrücke und damit auch ganz andere Durchmesser und Reliefhöhen erzielt werden. Diese technische Verbesserung ist die Voraussetzung für die besondere Produktivität des „medaillenfreudigen“ Barock.

Beim Vergleich der Abbildungen für die obere Bainitstruktur (Abb. 5.37c) und untere Bainitstruktur (Abb. 5.34) mit den für den Stempel 7b erhaltenen Strukturen (Abb. 5.35.3) kann man ableiten, dass die Materialqualität des Stempels 7b deutlich besser als die vom Stempel 7a ist, obwohl sie von demselben Hersteller fertiggestellt wurden.

Eine andere einflussreiche Variable ist die Umwandlungstemperatur zum unteren Bainitgefüge. Dieser Parameter ist sogar viel schwieriger als andere Umwandlungsbedingungen wie z. B. das Ausgangsmaterial oder die für die speziellen Eigenschaften der Endprodukte zugefügten Stoffe, zu beherrschen, besonders für die Hersteller von vor 300 Jahren. Es gab damals weder solches werkstoffkundliches theoretisches Wissen noch genaue Messgeräte für die hohen Temperaturen, weshalb nur nach großen Stückzahlen und reichlich gesammelten Erfahrungen die Hersteller diese Technik beherrschen konnten, um Stempel mit befriedigenden Qualitäten herzustellen. In Abb. 5.38 werden Mikroskopiebilder von Stempeloberflächen dargestellt. Stempel 6b (1691, Bilder a und b) und 1b (1698, Bilder c und d) sind vom gleichen Hersteller Arvid Karlsteen geschaffen worden, allerdings sind die Qualitäten der beiden Stempel sehr unterschiedlich einzuschätzen.

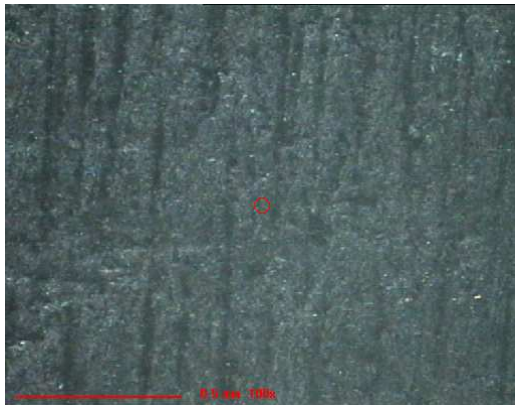


a (6b)



b (6b)

Rückseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 621.



c (1b)



d (1b)

Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 724.

Abb. 5.38 Mikroskopieaufnahmen der Oberflächen von Stempel 6b (1691) und Stempel 1b (1698), Arvid Karlsteen.

Der später hergestellte Stempel 1b besitzt eine Oberflächenstruktur mit unterem Bainitgefüge, während die Oberflächenstruktur des Stempels 6b als oberes Bainitgefüge interpretiert werden kann. Damit hatte Stempel 1b eine bessere Materialqualität als Stempel 6b. Das ist auch logisch, da Arvid Karlsteen den Stempel 1b hergestellt hat, nachdem er sich bereits zahlreiche praktische Erfahrungen angeeignet hatte.

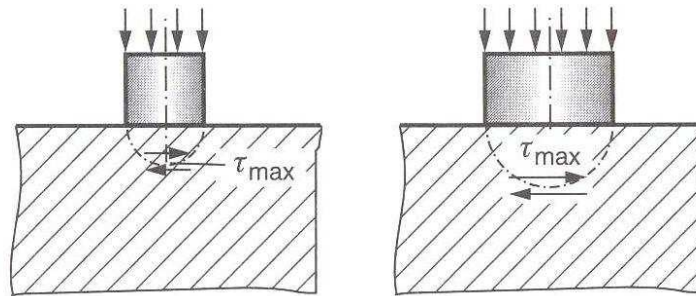
2.2.4 Verfahren zur Verfestigung der Randschicht von Eisenprodukten

In vorangegangenen Abschnitten wurde der Einfluss verschiedener Wärmebehandlungen auf das Material der Stempelkörper diskutiert. Andererseits

unterliegen viele Bauteile, vornehmlich höher beanspruchte Bauteile gerade im Bereich ihrer Oberfläche besonders kritischen mechanischen Beanspruchungen. Im Allgemeinen genügt es dann, wenn die Bauteile auch nur im Randbereich über mechanische Eigenschaften verfügen, mit denen sie derartigen Beanspruchungen zu widerstehen vermögen. Eine Randschichtverfestigung wird daher bei Bauteilen vorgenommen, um deren Widerstand gegen Verschleiß oder gegen Flächenpressung oder gegen inhomogene Beanspruchung ohne wesentliche Einbuße an Zähigkeit zu erhöhen. Im Hinblick auf eine ausschließliche Erhöhung der Verschleißbeständigkeit kommt es vor allem auf eine hohe Härte der Randschicht und einen hohen Widerstand gegen das Verschweißen der Reibflächen an.

Für einen Medaillen- oder Münzstempel besitzt diese Oberflächenverfestigung die wichtigste Bedeutung, sie entscheidet sowohl die Qualität der dadurch hergestellten Produkte, als auch die Lebensdauer eines Stempels. Fehler, wie z. B. Risse oder zersplitterte Bauteile konnte man häufig nachträglich an einem Stempelkörper reparieren. Andererseits wurde die Prägeoberfläche von einem Stempel sehr stark und kontinuierlich durch eine Flächenpressung belastet.

Bei „flächenpressender“ Kontaktbeanspruchung kann ein Versagen in Folge plastischer Verformung der Randschicht oder in Folge Durchbrechens der Randschicht auftreten. Im ersten Fall liegt eine ungenügende Randschichthärte, im zweiten Fall entweder eine ungenügende Randschichtdicke oder eine zu niedrige Kernfestigkeit vor. Zum Durchbrechen der Randschicht kommt es, wenn die unter der Kontaktfläche auftretenden Schubspannungen die Werkstoff-Fließgrenze übersteigen und die Unterstützung der Randschicht durch plastisches „Wegfließen“ des Kerns entfällt. Das Durchbrechen der Randschicht lässt sich verhindern, indem entweder die Randschichtdicke erhöht wird, so dass das Schubspannungsmaximum noch innerhalb der verfestigten Randzone liegt, oder ein Kernwerkstoff mit höherem Fließwiderstand gewählt wird. Die Lage des Schubspannungsmaximums hängt bei gleicher Flächenpressung von der Größe der Kontaktfläche ab, dies bedeutet, dass ein Stempel mit einer kleineren Prägeoberfläche normalerweise stabiler als ein Stempel mit einer größeren Prägeoberfläche ist. In Abb. 5.39 wird dieser Effekt dargestellt.


 Abb. 5.39 Schubspannungsverlauf bei Flächenpressung. ^[75]

Als kritische Zone erweist sich dabei der Übergangsbereich Rand/Kern, wo die Festigkeit von einem hohen Wert am Rand auf einen niedrigen Wert im Kern abfällt. Liegt hier die Beanspruchung σ über der Werkstofffestigkeit R , so kommt es im Bereich $\sigma > R$ (Abb. 5.40 A) bei statischer Beanspruchung zu plastischer Deformation und bei dynamischer Beanspruchung zu zyklischer Rissbildung. Die Abb. 5.40 B soll deutlich machen, wie durch eine höhere Kernfestigkeit und eine dickere Randzone plastischen Vorgängen oder der Bildung von Ermüdungsrissen unter der verfestigten Randschicht entgegengewirkt werden kann. Allerdings ist es zu beachten, dass einer beliebigen Erhöhung der Randschichtdicke wie auch der Kernfestigkeit Grenzen gesetzt sind.

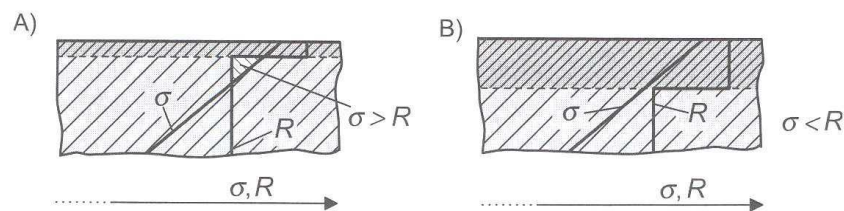
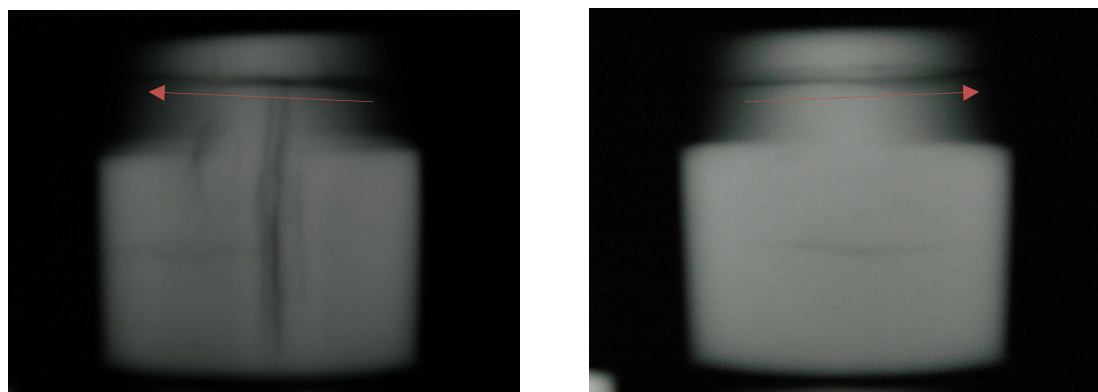


Abb. 5.40 Zusammenhang zwischen Beanspruchung, Randschichtdicke und Kernfestigkeit, A) Plastisches Fließen bzw. Rissbildung unter der Randschicht in Folge ungenügender Randschichtdicke oder ungenügender Kernfestigkeit ($\sigma > R$), B) Ausreichende Randschichtdicke ($\sigma < R$). ^[75]

Verfahren der Oberflächenhärtung unterscheiden sich im Vergleich mit üblichem Härten über den ganzen Querschnitt grundsätzlich nur dadurch, dass bei ihnen lediglich eine relativ dünne Randzone des Werkstücks auf Austenitierungstemperatur gebracht und durch Abschrecken gehärtet wird. Eine Begrenzung der

Austenitisierung auf die Randschicht erfordert Erwärmungsquellen hoher Energiedichte. Diese müssen dem Randbereich sehr viel mehr Wärme zuführen, als in der gleichen Zeiteinheit ins Werkstückinnere abgeführt werden kann.

Ein Ziel der Oberflächenhärtung ist ein erhöhter Verschleißwiderstand des behandelten Bauteils. Zur Anwendung kommen Stähle mit 0,4 bis 0,6 % Kohlenstoff, ein darüber liegender C-Gehalt erhöht dann die Gefahr der Bildung von Oberflächenrissen. Die Martensitbildung ist mit einer Volumenexpansion verbunden. Bleibt die Martensitbildung auf die Randzone beschränkt, so bilden sich am Rand gegenüber dem Kern Druckeigenspannungen aus. Diese Druckspannungen und die hohe Randschichtfestigkeit wirken sich auch auf die Dauerfestigkeit eines Bauteils vorteilhaft aus. Wichtig ist eine geeignet gewählte Einhärtetiefe. In den folgenden Bildern (Abb. 5.41, Stempel 9a und 47a) sind Tomographieaufnahmen dargestellt, die die Volumenexpansionseffekte bei der Verfestigung der Prägeoberflächen zeigen. Die durch Volumenexpansion hervorgerufenen Druckspannungen waren an den Rändern gegenüber den Kernen so groß, dass sich in den inneren Strukturen der Stempel durchlaufende Risse gebildet haben, welche die Betriebsdauer eines Stempels wesentlich verkürzt haben.



9a (0°) cm 9a (90°)
Stempel für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 663.

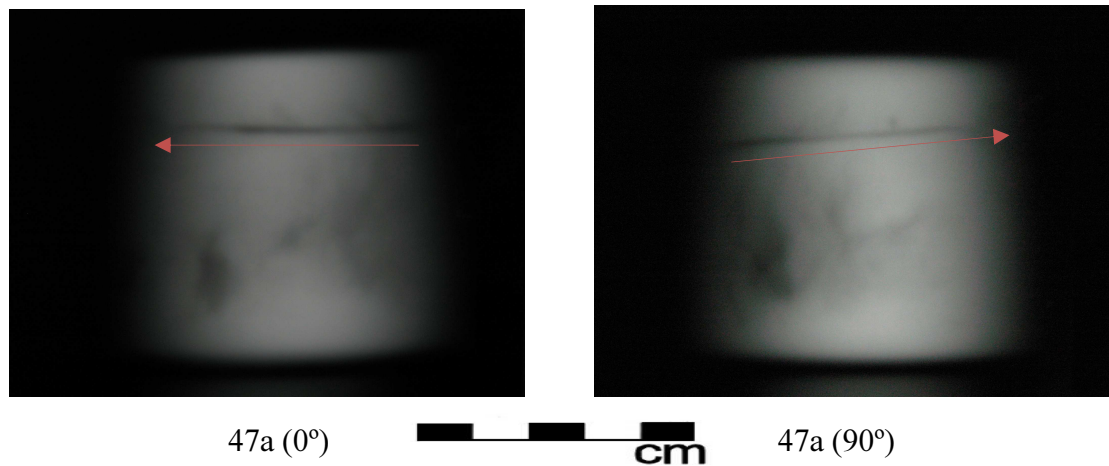


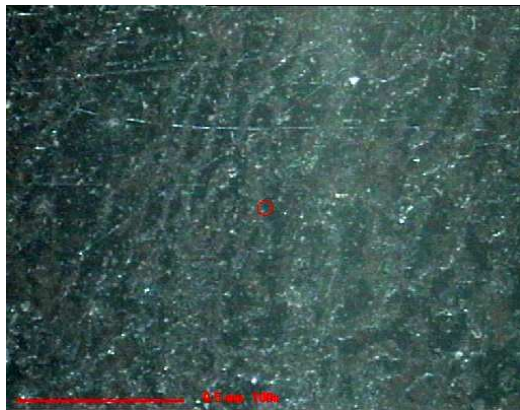
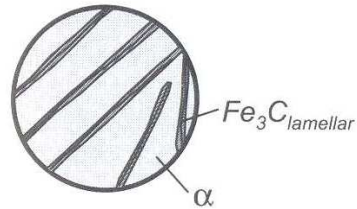
Abb. 5.41 Tomographiefnahmen der Stempel 9a (Samuel Lambelet, 1699 in Clausthal) und 47a Stempel für die Vorderseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 651. (Heinrich Bonhorst, 1674-1711 in Clausthal).

Die Sterbemedaille (Stempel Nr. 47a) auf den Tod von Herzog Johann Friedrich von Braunschweig-Lüneburg (reg. 1665-1679) im Jahre 1679 zeigt auf der Vorderseite in der Mitte das gekrönte und verschlungene Monogramm aus den Buchstaben J F. Außen befindet sich eine Umkränzung aus zwei Lorbeerzweigen. Unten sind die Initialen von dem Clausthaler Münzmeister Heinrich Bonhorst versteckt. Die Rückseite trägt in 20 zwanzig Zeilen das curriculum vitae in Kurzform.

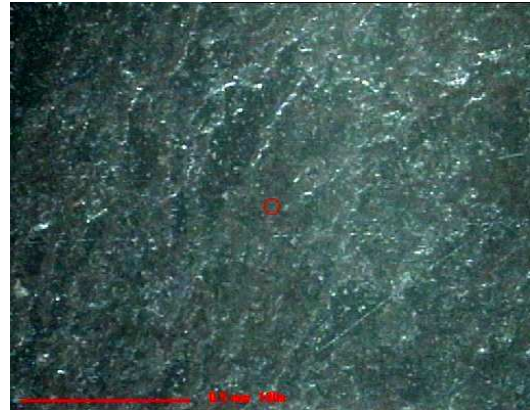
Flammhärten eignet sich in besonderer Weise auch zur Oberflächenhärtung sehr großer Teile und zur lokalisierten Härtung kritisch beanspruchter Oberflächenbereiche. Allerdings bilden sich an der Grenze zwischen gehärtetem und ungehärtetem Oberflächenbereich ungünstige Zugspannungen aus, so dass bei der lokalisierten Härtung einer kritisch beanspruchten Stelle die Härtezone erst in sicherer Entfernung von dieser Stelle enden darf.

Vom 18. bis 19. Jahrhundert wurde hauptsächlich die Flammhärtung als übliche Oberflächenhärtungstechnik benutzt. Die großen Vorteile der Flammhärtung bestanden in einem geringeren Aufwand, einer einfachen Durchführbarkeit und einem breiten Einsatzbereich, andererseits ist das Verfahren jedoch in der Erzielung einer vorgegebenen Einhärtetiefe ungenauer und in der Erwärmung schroffer, so dass das Gefüge beim Flammhärten leichter überhitzt werden kann (Abb. 5.42) und der Übergang zum ungehärteten Kern weniger sanft erfolgt. Der sich in einem vergüteten

Kerngefüge am Übergang zum gehärteten Rand einstellende Härteeinbruch ist bei Flammhärtung stärker ausgeprägt. In folgenden Abbildungen für die Stempel 3a und 52b wurden zwei beim Flammhärten überhitzte Gefügestrukturen dargestellt.

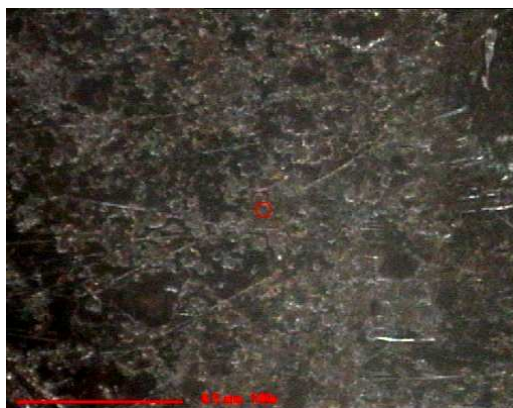
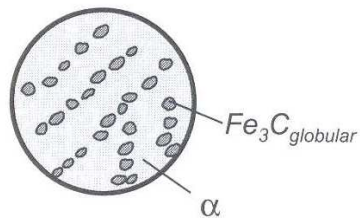


a (3a)



b (3a)

Stempel für die Vorderseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 790.



c (52b)



d (52b)

Abb. 5.42 Stempel für die Rückseite der Medaille Brockmann 1987, Nr. 716. Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 3a (Bilder a und b, Arvid Karlsteen, 1690) und Stempel 52b (Bilder c und d, Ernst Brabandt, 1698).

Sechs verschiedene Sterbemedailles (Brockmann 1987, Nr. 790-795) sind die einzigen Medaillen, die es auf den in einer Schlacht auf dem Balkan gefallenen Herzog Karl Philipp (* 1669, † 1690) gibt. Als vierter Sohn des Kurfürsten Ernst August hatte er keine realistische Chance an die Regierung zu kommen. Die Umschrift bezeichnet ihn deshalb absichtlich als PRINC[eps] (Fürst) und nicht als Dux (Herzog) um den Unterschied zum regierenden Herzog deutlich zu machen. Er schlug eine militärische Karriere ein, wie es für nachgeborene Fürstensöhne damals üblich war (Abb. 5.43 Prägeoberfläche vom Stempel 3a).



Abb. 5.43 Prägeoberfläche vom Stempel 3a

Es gibt zehn verschiedene Medaillen auf den Tod von Kurfürst Ernst August im Jahre 1698 (Brockmann 1987, Nr. 715-724). Die meisten stammen von Ernst Brabandt, eine trägt die Signatur von Arvid Karlsteen (siehe oben Rückseitenstempel 1b) und zwei sind unsigniert. Die Gestaltung der Medaillen (Brockmann 1987, Nr. 715-719) ist stereotyp. Die Vorderseite zeigt die Büste des Kurfürsten mit barocker Perücke, im antiken Harnisch mit schwungvoll drapiertem Überwurf als Staubmantel. Die dem Anlass angemessene und entsprechend schlicht gehaltene Rückseite trägt den mehrzeiligen Lebenslauf des Verstorbenen (Abb. 5.44 Prägeoberfläche vom Stempel 52b).



Abb. 5.44 Prägeoberfläche vom Stempel 52b

Die Bilder von Abb. 5.42 legen nahe, dass beim Flammhärten der beiden Prägeoberflächen das Gefüge überhitzt wurde. Die Carbidgephase vergrößert sich und wird in Form lamellar-carbidischem Zustand (3a) bzw. kugelliger Partikel (52b) in der weichen ferritischen Matrix ausgeschieden. Weiterhin scheint die Überhitzungszeit für Stempel 52b noch länger als die für Stempel 3a gewählt worden zu sein, weil beim überhitzten Flammhärten das Ausgangsgefüge sich zuerst in der perlitischen, lamellaren Figur befindet, während noch längere Erwärmung ein Einformen der Zementitlamellen in einzelne Zementitkugeln bewirkt. Wegen der niedrigen Zähigkeit und der hohen Gefahren der Rissbildungen gehören die beiden hier gezeigten Situationen zu den für Prägestempel ungeeigneten Wärmebehandlungen.

Über ein zu kurz betriebenes Flammhärten eines Stempels konnte von den Prägeoberflächenstrukturen nicht entschieden werden, da keine vergrößerte Carbidgephase vorkommt und nur die Festigkeit der Oberflächen stark erniedrigt wird. Dies könnte problemlos über eine Härteuntersuchung bestätigt werden, eine zerstörende Härteprüfung durfte bei den wertvollen historischen Gegenständen jedoch nicht angewendet werden.

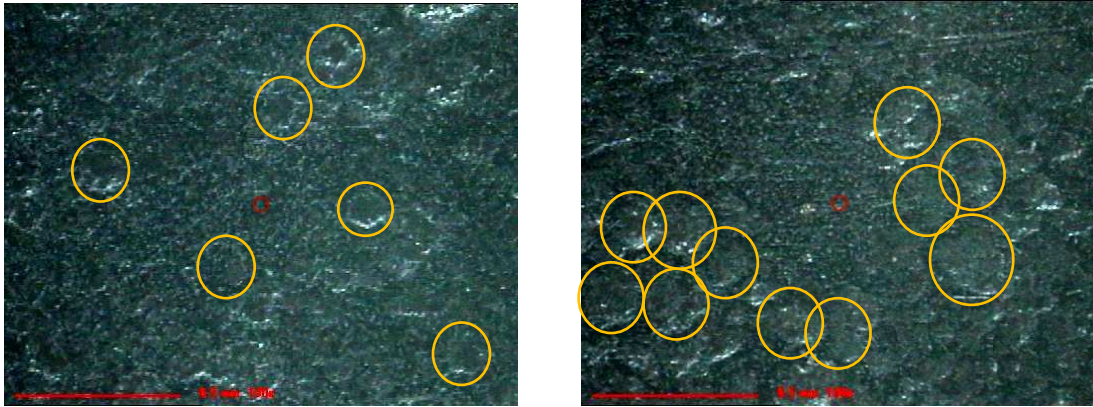
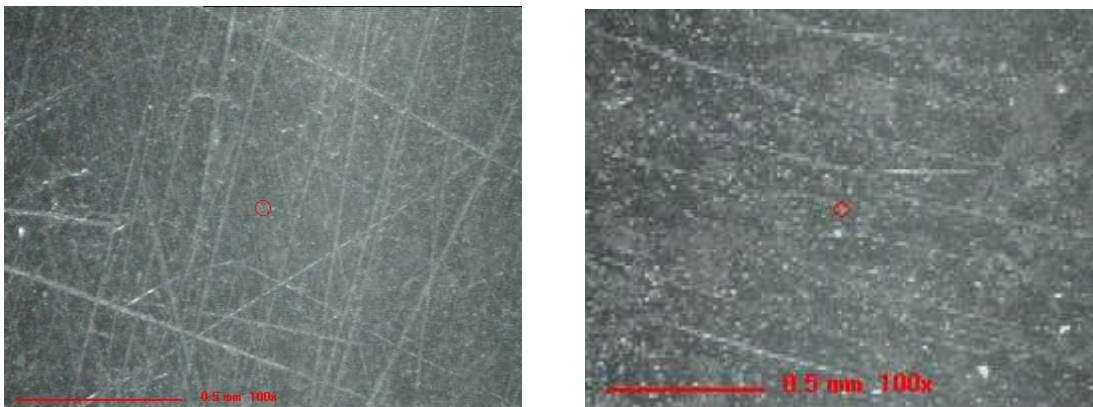


Abb. 5.45 Mikroskopieaufnahmen der Oberfläche von Stempel 7a, Hersteller Raimund Faltz. Rückseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 831.

Aus den Bildern für den Stempel 7a (Abb. 5.45) kann entnommen werden, dass das Material beim Flammhärten der Prägeoberfläche teilweise leicht überhitzt wurde. Das erzeugte ein inhomogenes Flammhärten mit den entsprechenden Zugspannungen zwischen überhitzten und nicht überhitzten Teilen. Entlang dieser Phasengrenzen kommen sehr häufig Risse vor.



51a

49b

Abb. 5.46 Mikroskopieaufnahmen der Oberflächen von Stempel 51a (1727) und 49b. Rückseitenstempel für die Medaille Brockmann 1987, Nr. 834. (o. J.), von Ehrenreich Hannibal.

Die Bilder von den Stempeln 51a und 49b legen nahe, dass es auf den beiden Prägeoberflächen kein überhitztes Flammhärten gab. Ob es allerdings ein zu kurz getriebenes Flammhärten gab, konnte ohne weite Härteuntersuchung nicht beurteilt werden.

Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurden insgesamt 77 von verschiedenen Stempelschneidern in der Zeitperiode zwischen dem 17. und 19. Jh. hergestellte Prägestempel für Münzen und Medaillen aus dem Bestand des *historischen Museums Hannover* mit unterschiedlichen analytischen Messverfahren untersucht. Die untersuchten Prägestempel der deutschen Neuzeit stellen ein wichtiges Kulturgut und historisches Zeugnis der regionalen Wirtschaftsgeschichte dar. Die Bedeutung dieser Stempel schließt eine zerstörende Analytik aus. Aus diesem Grund mussten zerstörungsfreie Analysetechniken eingesetzt werden, wie μ -Röntgenfluoreszenzanalyse, Rasterelektronenmikroskopie, Tomographie am Linearbeschleuniger und konfokale Weißlichtoberflächenmesstechnik. Durch Kombinationen dieser unterschiedlichen Messverfahren sind die Materialeigenschaften der historischen Gegenstände nicht nur 1-dimensional (Punktmessung) und 2-dimensional (Linearscan), sondern auch 3-dimensional (mapping) und tomographisch analysiert worden.

Für die Beschreibung der Schädigung historischer Prägestempel und der verwendeten Eisenmaterialien spielen nicht nur chemische sondern auch mechanische Aspekte eine Rolle. Der Einsatz möglichst unterschiedlicher Analysetechniken sollte eine umfangreiche und zerstörungsfreie Materialprüfung der verschiedenen Stempel ermöglichen und erlauben, Untersuchungen über die Schädigungsprofile und Schädigungsursachen, die Herstellungstechnologie oder die Materialeigenschaften der Prägestempel aus verschiedenen Jahrhunderten durchzuführen. Daraus sollten Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede bezüglich Herstellung, Materialherkunft und Bearbeitungscharakteristika sowie eine Einordnung in den historischen Kontext erarbeitet werden.

Die untersuchten Prägestempel wiesen Erhaltungsgrade von prägefrisch bis stark

korrodiert auf, es wurden ganze, gerissene und zersplitterte Stempel untersucht. Die Ursachen für die Materialfehler konnten entweder unmittelbar dem Herstellungsprozess oder der Kraftbelastung bei Benutzung der Stempel über einen längeren Zeitraum zugeordnet werden. Neben dieser historischen Fragestellung gewinnt eine solche Analytik auch für aktuelle Fragestellungen der modernen Stahl- und Gusseisen-Herstellung zunehmend an Bedeutung.

Durch die 1-dimensional Untersuchung bzw. Punktmessung der Stempel konnte die chemischen Zusammensetzungen der Prägestempel ermittelt werden. Nach ihrer Materialzusammensetzung konnten dann die Untersuchungsobjekte mit Hilfe eines Datenverarbeitungsprogramms (Clusteranalyse) in 6 Gruppen sortiert werden. Im Vergleich der 6 Gruppen konnten die Orte (z. B. unterschiedliche Gebiete im Norden Deutschlands), die Zeitperiode (17. Jh., 18. Jh. und 19. Jh.) und die Herkunft der Rohstoffe (z. B. aus England, aus Schweden oder unmittelbar aus lokalen Erzgruben in Deutschland) als wesentliche Einordnungsfaktoren identifiziert werden. Auch die von verschiedenen Stempelschneidern eingesetzten Stempelmateriale wurden mit Hilfe eines Datenverarbeitungsprogramms (Hauptkomponentenanalyse, PCA) verglichen, wobei hier nach Aussagen über die Verwendung gleicher Rohstoffe oder ähnlicher Herstellungstechniken gesucht wurde. Auf Grund umfangreichen Probenmaterials konnten die für den sehr berühmten Stempelschneider Ehrenreich Hannibal erhaltenen Daten mit denen seines Lehrers Arvid Karlsteen verglichen werden. Beide Datensätze der von den Stempelschneidern eingesetzten Materialien stimmten sehr gut überein, die beiden Stempelschneider haben sowohl unter gleichen oder sehr ähnlichen Arbeitsbedingungen gearbeitet, als auch gleiche Technik und Material verwendet.

Aus 2-dimensionalen Untersuchungen an den Prägeoberflächen und Seiten der Stempel konnten die Homogenität der Materialien, die Elementverteilungen und Materialfehler (z. B. Risse) analysiert werden. Je besser die Homogenität eines Stempelmateriale, desto größere Belastungen hält der Stempel aus. Ein solcher

Stempel weist in der Regel auch weniger Risse als ein Stempel mit schlechter Homogenität auf. Um diese Fragestellung ausführlich zu erklären, der von Stempelschneider Arvid Karlsteen im Jahr 1698 hergestellter Stempel Nr. 1b mit einem Riss auf der Prägeoberfläche wird als ein Beispiel in der Kapitel 5 dieser Arbeit interpretiert. Für Stempel 1b des Stempelschneiders konnte gezeigt werden, dass entlang des Risses, der in der Mitte des Stempels nahe der Seitenkante der Pyramide liegt, eine Anreicherung von mehreren Elementen gegenüber dem durchschnittlichen Gehalt im Stempelmaterial nachgewiesen wurde. Die erhöhten Gehalte für P und S können vom Öl verursacht worden sein, mit welchem die Stempel zum Schutz gegen Korrosion eingerieben wurden. Si kommt in Verunreinigung vor, z.B. in Staub oder Poliermittel, und kann sich als Schmutzpartikel, z.B. als SiO_2 oder Alumosilikat, in dem Riss festgesetzt haben. Die Anwesenheit von Ag könnte durch Bildung einer Kontaktlegierung zwischen Stempelmaterial und dem Münzmetall bedingt sein, welches zuletzt geprägt wurde. Cr und Mn sind wichtige Begleitelemente, die die Stahl- und Gusseisenqualität deutlich beeinflussen können. Die Elementverteilungen von Cr und Mn zeigen eine inhomogene Verteilung im Material und dabei höhere Konzentrationen beider Elemente direkt oberhalb der Position, an der sich der Riss gebildet hat.

3-dimensionale Untersuchungen an den Prägeoberflächen und Seiten erlauben genauere Vermessungen der Risse sowie der geometrischen Parameter der Flächen. In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die auf verschiedenen Stempeloberflächen vorliegenden Mikrorisse in Abhängigkeit vom Material unterschiedliche Tiefe und Länge aufweisen.

Zur Einschätzung des Materialgefüges im Inneren der untersuchten Stempel wurde eine Tomographie am Linearbeschleuniger durchgeführt. Mit Hilfe tomographischer Aufnahmen können innere Fehlstellen oder Lufteinschlüssen direkt unter der Oberfläche sichtbar gemacht und damit Informationen über den Schädigungsgrad und die Schädigungsursache gewonnen werden. Diese inneren Fehlstellen können von

zwei verschiedenen Prozessen verursacht werden. Sie können einerseits beim Herstellungsprozess, z.B. als Materialfehler beim Gießvorgang entstanden sein, wobei in diesem Fall die Risse nach allen Richtungen verlaufen sind, während die Risse auch von der Kraftbelastung bei lang andauernder Benutzung verursacht worden sein können, wobei der größte Teil der Risse hierbei nur nach einer Richtung verläuft, vorzugsweise entlang der einwirkenden Kräfte. Durch die tomographischen Untersuchungen konnten auch Lunker im Materialinneren der Stempel sichtbar gemacht werden, die auf Grund ihrer Größe, Richtung und Position für die Entstehung eines Teils der Risse auf den Oberflächen verantwortlich sind.

Mechanische Aspekte wurden für eine Einteilung der Eigenschaften der Stempelmaterialien in unterschiedlichen Kategorien anhand der Ergebnisse für die analysierten Oberflächenstrukturen zugrunde gelegt. Dabei wurde auf verschiedene Faktoren, wie Temperatur, Zeitdauer und Behandlungsverfahren für Herstellungsprozesse, Bearbeitungsprozesse und Benutzungsprozesse Rücksicht genommen. Für die Wärmebehandlungen der metallischen Prägestempel wurden in Frage kommende Prozesse wie Glühen, Härten, Vergüten, Verfahren zur Verfestigung der Randschicht und die in den entsprechenden Behandlungsprozessen hervorgebrachten Materialfehler ausführlich diskutiert. Die sich bei den Wärmebehandlungen z. B. durch Erwärmen und Abkühlen zwischen Rand- und Kernbereich des Stempels ergebenden Temperaturunterschiede führen zum Aufbau thermisch bedingter Spannungen, die Verzug oder Rissbildungen nach sich ziehen können. Für den Einfluss des Faktors Glühdauer wurden zwei Stempel beispielgebend diskutiert (Nr. 31a, Stempelschneider Luttmer, Danzig, 1701 und Nr. 56b, Stempelschneider Ernst Brabandt, 1692). Beide sind ein Beispiel für zu kurze Glühdauer, die sie keine gute Homogenität in den inneren Strukturen aufweisen und zahlreiche Risse und Lunker vorliegen, die in alle räumlichen Richtungen verlaufen. Zwei von Stempelschneider Ernst Brabandt hergestellte Stempel (Nr. 109, 1690 und Nr. 154, 1700) sind dagegen gute Beispiele für eine zu lange Glühdauer. Für den Einfluss des Härtungsprozesses wurden zwei vom Stempelschneider Gabriel Leclerc

hergestellte Stempel (Nr. 27a und Stempel 27b, beide aus dem Jahr 1700) als Beispiele für Stempel mit geringen Materialfehlern diskutiert und mit Stempel Nr. 1b von Arvid Karlsteen (1698) verglichen, der ein wichtiger Beispiel für einen Stempel mit vielen Materialfehlern nicht nur auf den Oberflächen sondern auch im Inneren darstellt. Die Bainitumwandlung ist der wichtigste Prozess beim Vergüten des Stempelmaterials. Bei der Abkühlung im Vergütungsprozess kann sich das metallische Material entweder in die obere Bainitstruktur oder in die untere Bainitstruktur umwandeln, beide Endprodukte besitzen ganz unterschiedliche technische Eigenschaften. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden in dieser Arbeit eine größere Anzahl Stempel von verschiedenen Stempelschneidern und aus unterschiedlichen Zeitperioden auf ihr Materialgefüge untersucht. Die meisten Stempel wurden danach über das Verfahren zur Verfestigung der Randschicht hergestellt, das besonders für die hohe Qualität der Prägeoberfläche erforderlich ist. Auch das Flammhärten als eine Variante der Verfestigungsverfahren, kam bei den Stempeln zum Einsatz. Stempel 3a (Arvid Karlsteen, 1690) und Stempel 52b (Ernst Brabandt, 1698) sind zwei Beispiele, bei denen beim Flammhärten die beiden Prägeoberflächen überhitzt wurden. Ob eine lange oder kurze Überhitzungszeit eingesetzt wurde konnten ebenfalls aus dem unterschiedlichen Gefüge der Oberflächenstrukturen interpretiert werden.

Aus den vorgenommenen Messungen konnten bereits eine ganze Reihe Informationen zur Qualität des Stempelmaterials, seiner Verarbeitung und den Schädigungsursachen abgeleitet werden. Fortführende Untersuchungen sollten aber auch auf größere Stempel ausgeweitet werden, da auf Grund von Einschränkungen bezüglich der vorhandenen Messkammern die hier vorgelegten Ergebnisse nur an mittelgroßen und kleinen Stempeln erhalten wurden. Zudem wäre eine Ausweitung auf zusätzliche historische Objekte unter Hinzunahme moderner geschädigter Stempel sinnvoll. Generell sollte versucht werden, einige wenige historische Objekte auch für eine zerstörende Analyse einsetzen zu können. Sehr hilfreich wäre auch die Durchführung von Härtemessungen für eine bessere Kategorisierung der Stempelmaterialien, allerdings ist dieses Verfahren nicht vollständig zerstörungsfrei und daher für die

wertvollen historischen Prägestempel nicht ideal geeignet.

Mit einem noch umfangreicheren Datensatz zu den historischen und modernen Prägestempeln könnten mit den üblichen chemometrischen Methoden PCA oder Clusteranalyse sicher weitere interessante materialwissenschaftliche und historische Aussagen gewonnen werden.

Anhang

Anhang I Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenzen
CEM	Kanalelektronenvervielfacher
CCD-Detektor	Ladungsgekoppelter-Halbleiterelement-Detektor
cps	Counts per second
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ED-RFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
ET	Einhärtungstiefe
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
HRC	Härteprüfung nach Rockwell
ICP-OES	Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-AES	Optische Emissionsspektrometrie
LFK	Elektrische Leitfähigkeit
NWG	Nachweisgrenzen
OZ	Ordnungszahl
PE	Primärelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
2D μ -RFA	Zweidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
3D μ -RFA	Dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
WD-RFA	Wellenlängendispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher

Anhang II Literaturangaben

- [1] Georg Habich: Die Medaillen der italienischen Renaissance. Stuttgart, Berlin o. J. 1923, S. I.
- [2] Vgl. Wörterbuch der Münzkunde. Hrsg. Von Friedrich Frhr. V. Schrötter. Berlin 1930, S. 379. – Tyll Kroha: Lexikon der Numismatik. Gütersloh 1977, S. 274. – Heinz Fengler, Gerhard Gierow, Willy Unger: transpress Lexikon Numismatik. Berlin 1982 (3. Aufl.), S. 278.
- [3] Robert Göbl: Numismatik. Grundriß und wissenschaftliches System. München 1987, S. 62.
- [4] E. Schlösser: Münztechnik. Hannover 1884, S. 201.
- [5] MARIE E. P.: Am Anfang der Kultur, Kapitel III.
- [6] Matthey J Precious Metal Division. Johnson Matthey Publishing Company (webpage: <http://www.matthey.com/divisions/precious>).
- [7] Peter Hammer: Metall und Münze. 1. Aufl. – Leipzig; Stuttgart : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1993.
- [8] Caspar, H.: Münztechnik auf Münzen und Medaillen. Berlin: transpress- Verlag 1984.
- [9] Caspar, Helmut: Münztechnik auf historischen Bilddokumenten. „Numismatische Beiträge“, Sonderheft 1, Berlin, 1974.
- [10] Elke Bannicke: Münz- und Medaillenstempel, Modelle, Proben, Fälschungen. Münzkabinett, Staatliche Museen zu Berlin, Preußischer Kulturbesitz, 1999.
- [11] Lietzmann, K. D. u. a.: Das Prägen von Münzen und Medaillen – Geschichte und Gegenwart. Neue Hütte 29, 1984.
- [12] Joachims, D. J. F.: Unterricht von dem Münztwesen. Halle: Rengerische Buchhandlungen 1754.
- [13] Holleman A F, Wiberg N (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Aufl. S 1186-1190.
- [14] Niklot Klüßendorf, Münzkunde: Basiswissen. Hahnsche Buchhandlung

- (Hahnsche Historische Hilfswissenschaften, Bd. 5) 2007, Hannover.
- [15] Reinglass, P.: Chemische Technologie der Legierungen. Leipzig: Verlag von Otto Spamer, 1926.
- [16] Schulze, E. R.: Metallphysik. Berlin: Akademie Verlag, 1967.
- [17] Fengler, H. u. a.: Lexikon der Numismatik, 3. Auflage. Berlin: transpress-Verlag, 1982.
- [18] Hergemöller, Bernd-Ulrich: Die Kindlein spotten meiner schier: Quellen und Reflexionen zu den Alten und zum Vergreisungsprozess im Mittelalter / Bernd U. Hergemöller. – Hamburg : HHL-Verlag, 2006. – 167 S.: III.
- [19] Lietzmann, K. D. u. a.: Das Prägen von Münzen und Medaillen – Geschichte und Gegenwart.
- [20] Michael North, Das Geld und seine Geschichte: Vom Mittelalter bis zur Gegenwart, München: C.H. Beck, 1994.
- [21] Bernd Sprenger: Das Geld der Deutschen: Geldgeschichte Deutschlands, Paderborn: Schöningh, 3. aktual. und erw. Auflage 2002.
- [22] Fengler, H.: Entwicklung der Münztechnik. Berlin: Kleine Schriften des Münzkabinetts, 1982.
- [23] Friedrich v. Schrötter (Hrsg.): Wörterbuch der Münzkunde, Berlin: de Gruyter, 2. unveränd. Auflage, 1970.
- [24] Wolfgang Bergmann: Werkstofftechnik, 6., aktualisierte Auflage, Teil I, Grundlagen, Carl Hanser Verlag München, 2008.
- [25] Christen, H. R.; Meyer, G.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. – Frankfurt a. M.: Sauerländer-Salle Verlag, 1994.
- [26] Evans, R. C.: Einführung in die Kristallchemie. – Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1976.
- [27] Jürgen Gobrecht, Erhard Rumpler: Werkstofftechnik – Metalle, 2., überarb. Auflage. Oldenbourg-Lehrbücher für Ingenieure, München, 2006.
- [28] Wolfgang Weißbach, Michael Dahms: Werkstoffkunde, Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, 17., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Vieweg Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2010.

-
- [29] E. Hornbogen, H. Warlimont: Metalle, Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 5., neu bearbeitete Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.
- [30] Somorjai G. A., Surface Reconstruction and Catalysis. Ann Rev Phys Chem., 45: 721-751, 1994.
- [31] Pompe W.: Eigenschaften von Phasengemischen. In: Phasenumwandlungen im festen Zustand. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.
- [32] W. Bleck: Werkstoffkunde Stahl, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag Aachen, 2001.
- [33] Metallografie, 14., Auflage, Herrmann Schumann, Heinrich Oettel, WILEY-VCH, 2005.
- [34] Deike, R.: Gusseisen mit Lamellengraphit, Eigenschaften und Anwendungen. K+G, 2002.
- [35] Werning, H.: Schwarzer Temperguss – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen. K+G, 2001, Schweißkonstruktionen mit weißem Temperguss. K+G, 1995.
- [36] Hans-Jürgen Bargel, Günter Schulze: Werkstoffkunde, 10., bearbeitete Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2008.
- [37] Arnold, M.: Stahlguss Herstellung-Eigenschaften-Anwendung. Konstruieren und Gießen Heft 1/2004. ZGV-Zentrale für Gussverwendung, Düsseldorf.
- [38] Kurt Lange: Umformtechnik, Handbuch für Industrie und Wissenschaft, Band I, Grundlagen, 2., Auflage, Springer-Verlag, 2002.
- [39] Dahl, W.: Band I: Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Band II: Stahlkunde, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen, 1993.
- [40] Ludwig Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung, Band 1 - 5, Vieweg, Braunschweig, 1884-1903.
- [41] Vagn Fabritius Buchwald: Iron and steel in ancient times. Kong. Danske Videnskab. Selskab, Kopenhagen 2005.
- [42] Hans Schoppa: Was der Hochöfner von seiner Arbeit wissen muss. 4. Auflage.

- Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1992, ISBN 3-514-00443-9.
- [43] H. Dickmann: Entwicklung der Hochofen-Winderhitzung bis zur Erfindung E. A. Cowpers. In: Brohlthal AG für Stein- und Tonindustrie (Hrsg.): Hundert Jahre Cowper-Winderhitzung.
- [44] F. Oeters, R. Steffen (Hrsg.): Teil I: Eisenerzeugung. Berichte, gehalten im Kontaktstudium „Metallurgie des Eisens“. In: Metallurgie. Band 2, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1982, ISBN 3-514-00260-6.
- [45] Instrumental methods of analysis, 7., Auflage, Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr., 1988.
- [46] Analytiker Taschenbuch, H. Günzler, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser, Band 12, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1994, Band 12.
- [47] Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Karl Cammann, Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 2001.
- [48] Metallurgical Analysis, “Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese by X-ray fluorescence spectrometry with centrifugal casting preparation of sample”, Xiaoming Lu, Delong Jin, 2008, 28 (9): 34-37.
- [49] Analytische Chemie, M. Otto, Weinheim, WILEY-VCH, 2000.
- [50] Analytiker Taschenbuch, H. Günzler, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser, Band 12, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1994, P183.
- [51] Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen, D. A. Skoog, J. J. Leary, Springer, 1996.
- [52] Grundlagen der quantitativen Analyse, 6., aktualisierte und ergänzte Auflage, Udo R. Kunze, Georg Schwedt, WILEY-VCH, 2009.
- [53] Analytical Chemistry, R. Kellner, J. –M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, WILEY-VCH, 1998.
- [54] Spektroskopie Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekül- Spektrometrie, J. Böcker, Würzburg, Vogel Buchverlag, 1997.

-
- [55] Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis, 2., vollständig überarbeitete Auflage, Georg Schwedt, WILEY-VCH, 2008.
- [56] „Invitation to the SEM World“, JOEL – Serving Advanced Technologie.
- [57] „Elektronenmikroskopie“, S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomprens, Spektrum, Heidelberg – Berlin – Oxford, Akademischer Verlag, 1995.
- [58] „Scanning Electron Microscopy“, 2nd Edition, L. Reimer, Berlin – Heidelberg –New York, Springer-Verlag, 1998.
- [59] „Elektronenmikroskopische Untersuchungs und Präparationsmethoden“, 2. Auflage, L. Reimer, Berlin – Heidelberg – New York, Springer-Verlag, 1967.
- [60] „A Guide to Scanning Microscope Observation“, JOEL – Serving Advanced Technologie.
- [61] Fundamentals of Analytical Chemistry, 8., Auflage, Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2004.
- [62] Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen, 2., Auflage, Klaus Wille, Teubner, 1996.
- [63] Beschleuniger: Grundlagen, Herbert Daniel, Teubner, 1974.
- [64] Particle Accelerator Physics, 3., Auflage, Helmut Wiedemann, Springer 2007.
- [65] Instrumentenkunde der Vermessungstechnik, 9. Aufl., Fritz Deumlich, Rudolf Staiger, Heidelberg, Wichmann, 2001.
- [66] Winkel- und Streckenmessgeräte, Walter Grossmann, Berlin – New York, de Gruyter, 1983.
- [67] Photogrammetrie, Karl Kraus, de Gruyter, 2004.
- [68] Elektronische Entfernungsmessung, Hans Zetsche, Stuttgart, Konrad Wittwer, 1979.
- [69] Wilhelm Jesse unter Mitarbeit von Nils Ludvig Rasmusson, Die deutschen Münzmeister in Schweden, Nordisk Numismatisk Årsskrift, Scandinavian Numismatic Journal 1963, S. 61-74.
- [70] Moosbrugger, H. & Frank, D. (1992). Clusteranalytische Methoden.
- [71] Klaus Backhaus, Bernd Erichson, Wulf Plinke, Rolf Weiber, Multivariate

- Analysemethoden. Springer.
- [72] Ester, M. and Sander, J. Knowledge Discovery in Databases. Techniken und Anwendungen, Springer, Berlin, 2000.
- [73] Volker Läßle. Wärmebehandlung des Stahls – 9. Auflage, Verlag Europa Lehrmittel.
- [74] Dieter Kohtz. Einführung in die Werkstoffkunde für Metallschweißer, DVS-Verlag.
- [75] Hans-Jürgen Bargel und Prof. Dr.-Ing. Günter Schulze. Werkstofftechnik – 8. Auflage, Springer Verlag Berlin.
- [76] Macherauch, E., Praktikum in Werkstoffkunde. Braunschweig/Wiesbaden, Vieweg Verlag, 9. Auflage, 1990.

Anhang III Kalibrierkurven für verschiedene Elemente

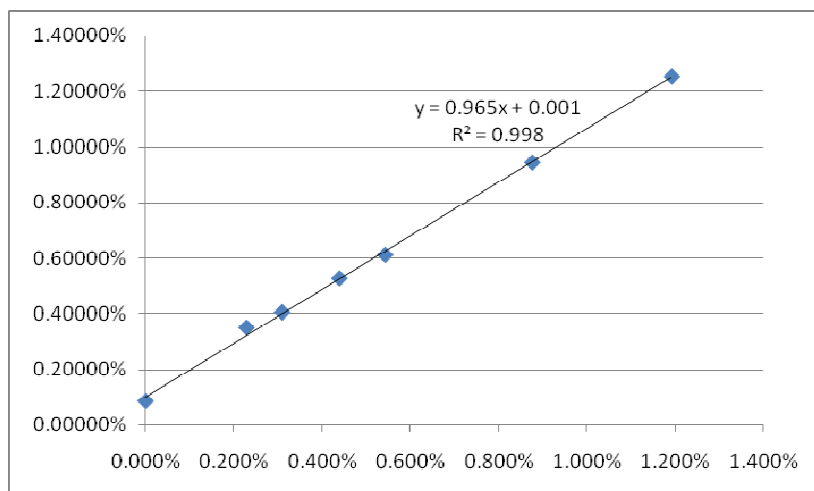


Abb. Anhang 3.1 Kalibrierkurve für Mn, NWG 0,0072%

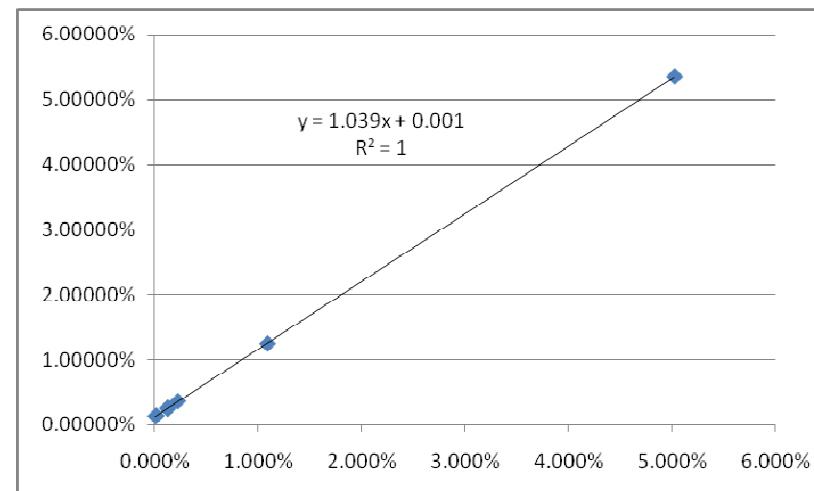


Abb. Anhang 3.2 Kalibrierkurve für Cr, NWG 0,0023%

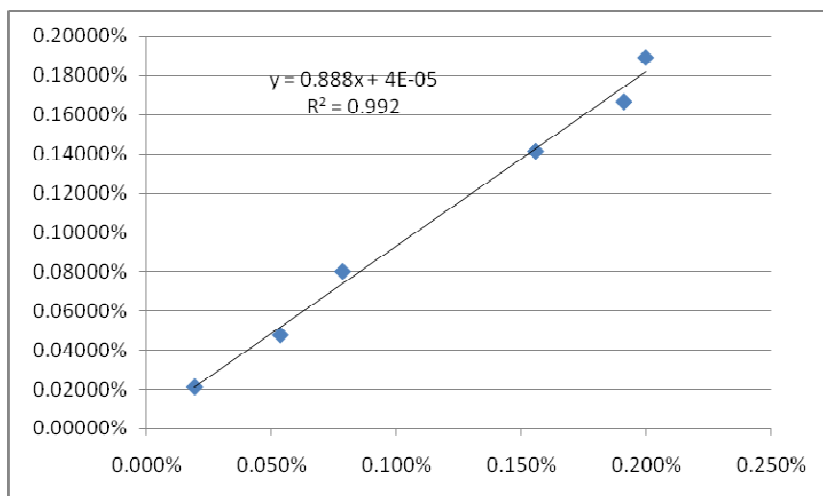


Abb. Anhang 3.3 Kalibrierkurve für Ni, NWG 0,0988%

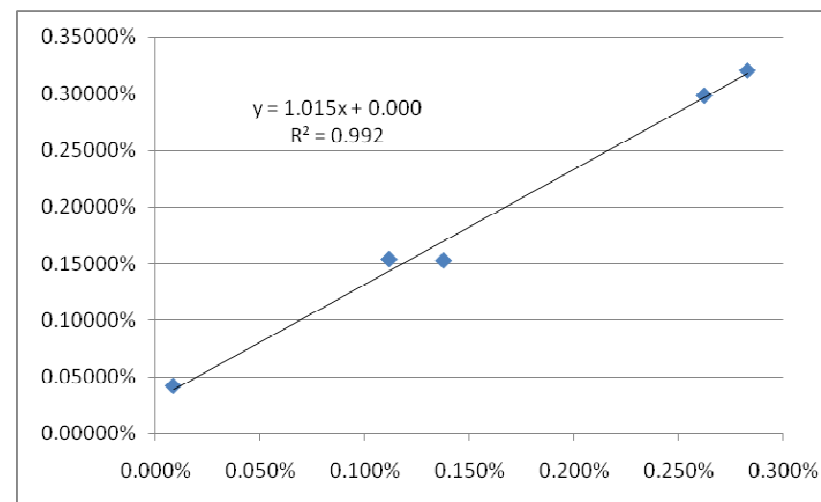


Abb. Anhang 3.4 Kalibrierkurve für Cu, NWG 0,0059%

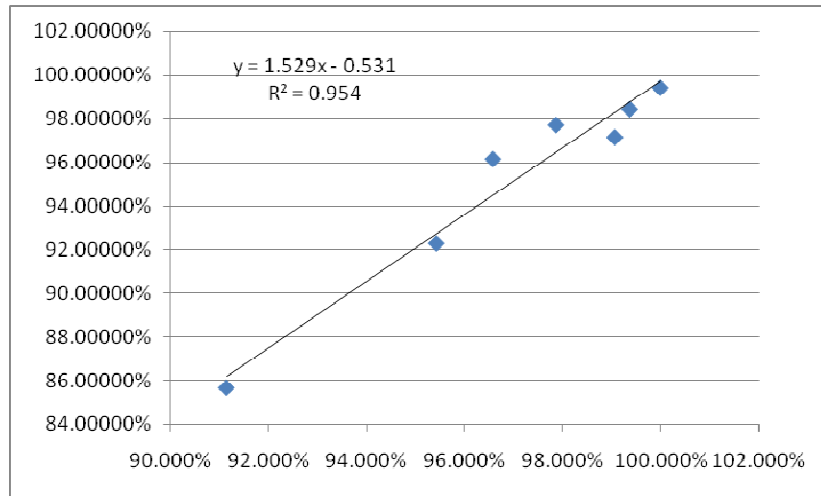


Abb. Anhang 3.5 Kalibrierkurve für Fe

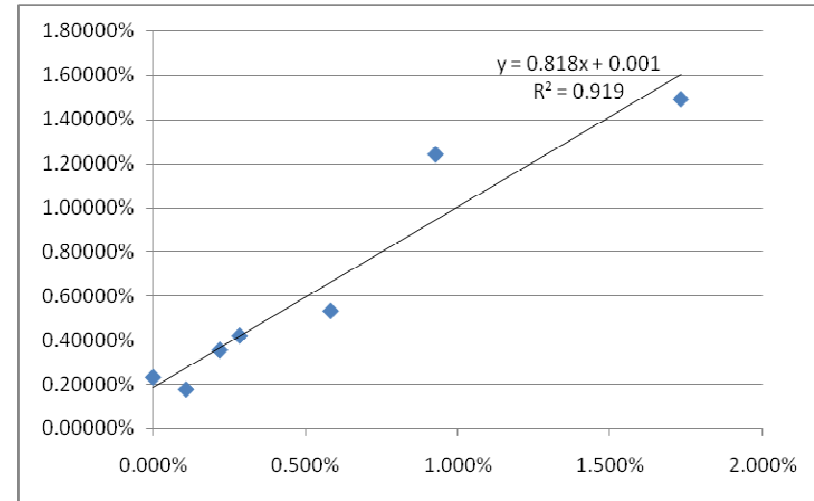


Abb. Anhang 3.6 Kalibrierkurve für Si, NWG 0,0085%

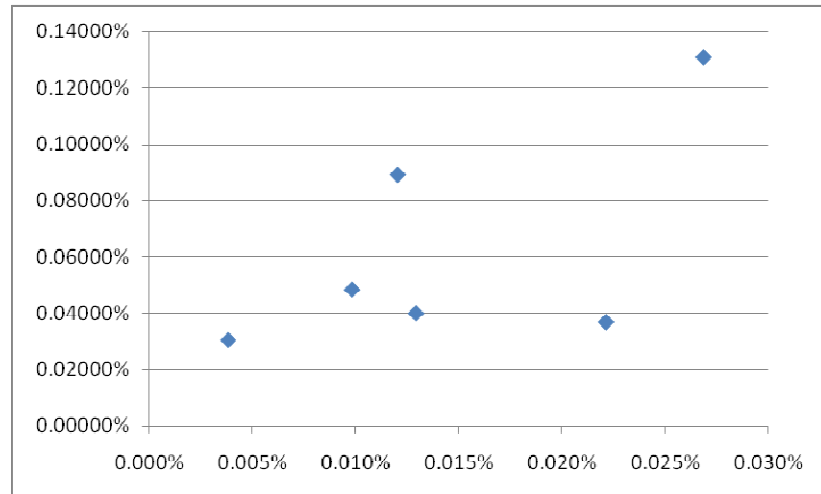


Abb. Anhang 3.7 Datensatz für P mit schlechter Korrelation

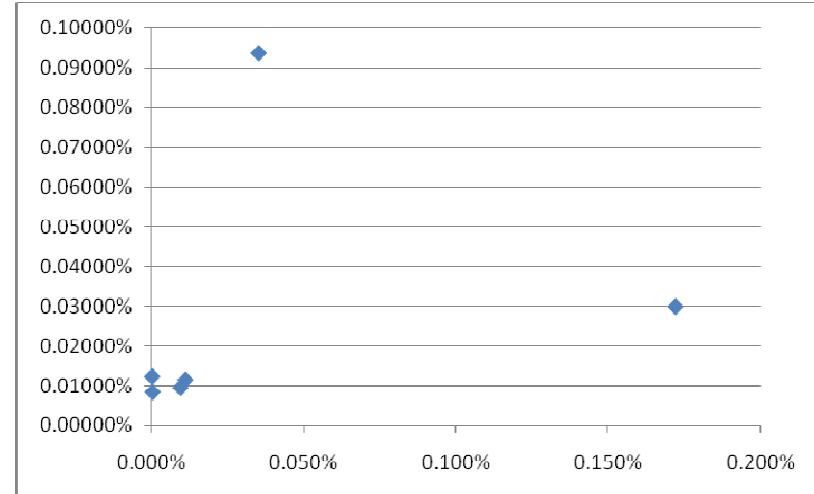


Abb. Anhang 3.8 Datensatz für S mit schlechter Korrelation

Anhang IV Geräteparameter der verschiedenen MesstechnikenTab. Anhang.4.1 Geräteparameter der μ -RFA

Gerätebezeichnung	Eagle μ -Probe II (Firma: „Röntgenanalytik Messtechnik GmbH“)
Röntgenröhre	Rh-Röhre mit Beryllium-Fenster, Rhodium-Target
Beschleunigungsspannung	10 – 40 keV
Kathodenstrom	20 – 1000 μ A
Detektor	Si(Li) – Detektor
Auswertesoftware	Edax-Vision32, Version 3.999, System-Disk V3.38 Fund Parameter-Version 35
Analysatoreinheit	Phoenix, EDI-1
Röntgenoptik	Polykapillare Fa. Kevex, Typ XOS Länge [mm]: 80,2 Fokusabstand [mm]: 8,9 Durchmesser des Ausgangsquerschnittes [mm]: 4,6 Spotgröße: ca. 50 μ m bei 5,9 [keV]

Tab. Anhang.4.2 Geräteparameter der REM mit Großkammer

Hersteller	MIRA von der Firma VisiTec
VP-Modus	variabler Kammerdruck zur Analyse elektrisch nicht leitender Proben
Auflösung	20 nm
Max. Probengewicht	300 kg
Detektor	SE – Detektor QBSE – Detektor (vier Quadranten) EDX – Detektor (Noran SIX-300) VPSE – Detektor

Tab. Anhang.4.3 Geräteparameter der Linearbeschleuniger

Gerätebezeichnung	CL – Serie (Firma: Varian, USA)
Leistung	3 bis 12 MeV
Film-Fokus-Abstand	320 cm
Filme	Agfa, Dimension bis 30 x 40 cm

Tab. Anhang.4.4 Betriebsparameter für das konfokale Weißlichtmikroskop

Gerätebezeichnung	„nanofokus μ -Surf Konfokales Weißlicht-Mikroskop
Sensorkopf	Stellung Schnittmotor 150 nm CCD – Kamera mit 1024 x 1024 Pixel Piezoantrieb für Messungen bis 350 μ m
Lichtquelle	100 Watt Xenon Lichtquelle
Objektiv	32 x 5-, 20- und 50-fach Vergrößerung Messfeld: 320 x 308,8 μ m ² Arbeitsabstand: 3 bis 0,66 mm Max. Flankenwinkel bei geringer Reflexion: 26,6° Max. Messbereich: 0,11 mm Auflösung: 2 nm

Anhang V Parameter und Auswertung der Principal component analysis, PCA

Tab. Anhang.5.1 Parameter und Auswertung der PCA, Vergleich die Ergebnisse von Ehrenreich Hannibal und Arvid Karlsteen

Principal Component Results for: Variable Range = Tabelle1!\$A\$1:\$B\$11 Principal components calculated from the correlation matrix Components extracted with eigenvalues > 1		
Explained Variance (Eigenvalues)		
Value	PC 1	PC 2
Eigenvalue	1,969	0,041
% of Var.	97,960	2,040
Cum. %	97,960	100,000
Component Loadings (correlations between Initial variables and principal components)		
Variable	PC 1	
Column A	0,990	
Column B	0,990	
Component Score Coefficients (Eigenvectors)		
Variable	PC 1	
Column A	0,707	
Column B	0,707	

Prägeoberfläche

Principal Component Results for: Variable Range = Tabelle1!\$A\$1:\$B\$11 Principal components calculated from the correlation matrix Components extracted with eigenvalues > 1		
Explained Variance (Eigenvalues)		
Value	PC 1	PC 2
Eigenvalue	1,980	0,020
% of Var.	99,004	0,996
Cum. %	99,004	100,000
Component Loadings (correlations between initial variables and principal components)		
Variable	PC 1	
Column A	0,995	
Column B	0,995	
Component Score Coefficients (Eigenvectors)		
Variable	PC 1	
Column A	0,707	
Column B	0,707	


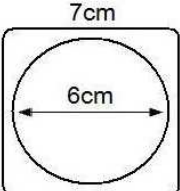

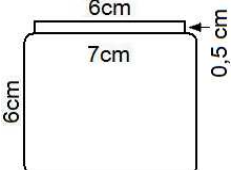

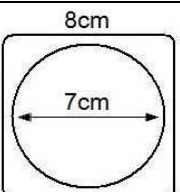

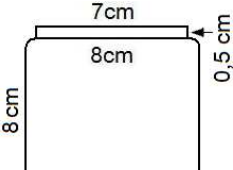

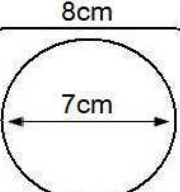

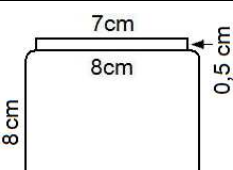
Seite

Tab. Anhang.5.2 Parameter und Auswertung der PCA, Vergleich die Ergebnisse von Ehrenreich Hannibal und Rudolf Bornemann

Principal Component Results for: Variable Range = Tabelle1!\$A\$1:\$B\$11 Principal components calculated from the correlation matrix Components extracted with eigenvalues > 1		
Explained Variance (Eigenvalues)		
Value	PC 1	PC 2
Eigenvalue	1,301	0,255
% of Var.	62,721	5,805
Cum. %	62,721	100,000
Component Loadings (correlations between Initial variables and principal components)		
Variable	PC 1	
Column A	0,573	
Column B	0,573	
Component Score Coefficients (Eigenvectors)		
Variable	PC 1	
Column A	0,707	
Column B	0,707	


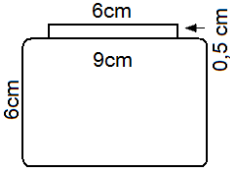

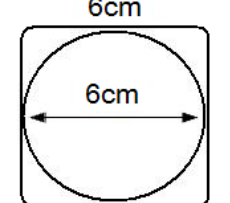

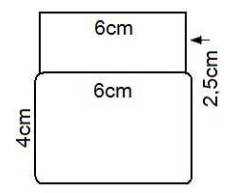

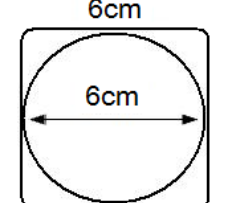

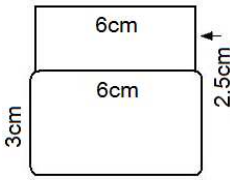

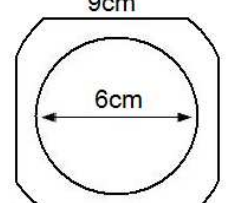

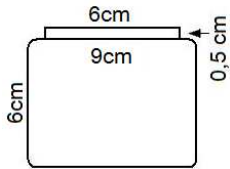

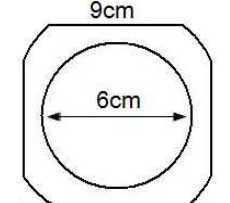
Prägeoberfläche


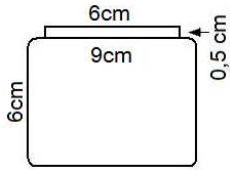

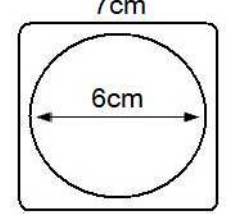

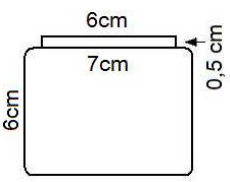

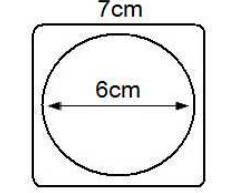

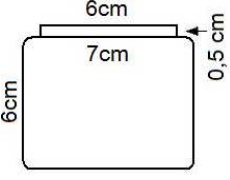

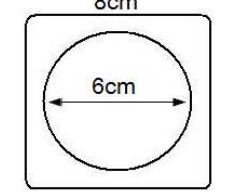

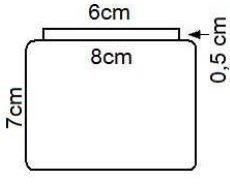

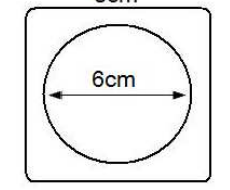
Anhang VI Übersicht über die untersuchten Stempel aus dem Historisches Museum Hannover, Stempelnummer (Spalt 1) lautet Katalog des Museums, P = Prägefläche, S = Seitenfläche


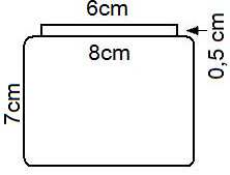

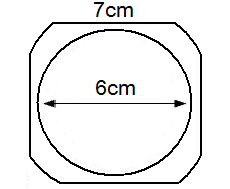

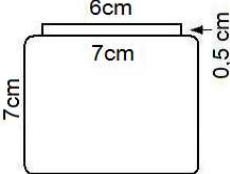

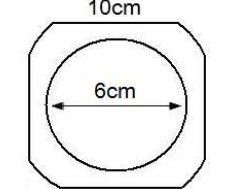

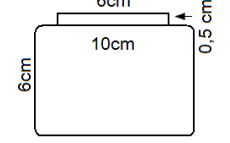

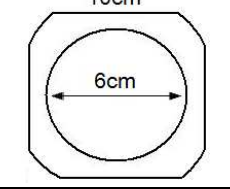

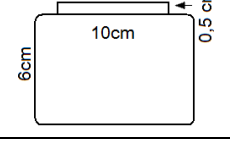

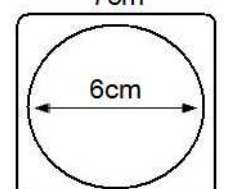

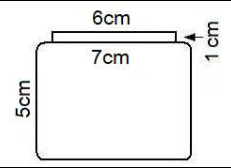
Stempel		Bild	Geometrie	Hersteller	Jahr	Ort
1a	P			Arvid Karlsteen	1698	Hannover
	S			Arvid Karlsteen	1698	Hannover
1b	P			Arvid Karlsteen	1698	Hannover
	S			Bemerkung: Riss auf der Prägefläche		
3a	P			Arvid Karlsteen	1690	Hannover
	S			Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand		
				Arvid Karlsteen	1690	Hannover


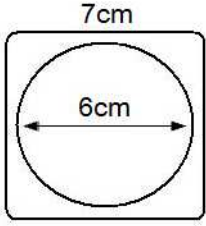

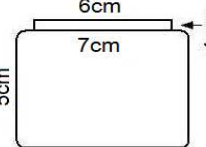

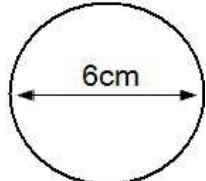

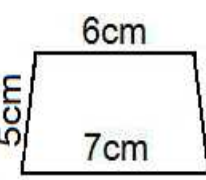

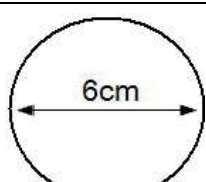

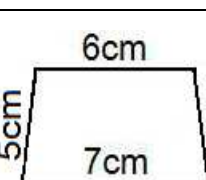

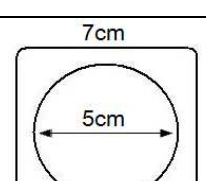

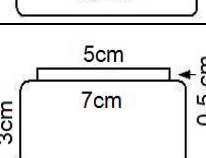

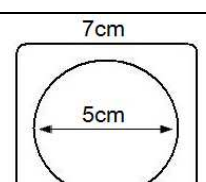
3b	P			Arvid Karlsteen	1690	Hannover
	S			Arvid Karlsteen	1690	Hannover
5a	P			Ehrenreich Hannibal	1706	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	1706	Hannover
5b	P			Ehrenreich Hannibal	1706	Hannover
	S			Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand		
6a	P			Arvid Karlsteen	1691	Hannover
	S			Arvid Karlsteen	1691	Hannover


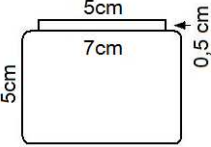

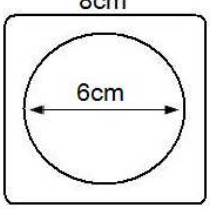

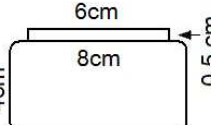

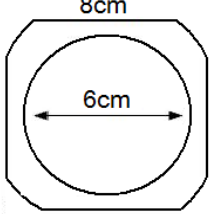

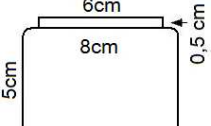

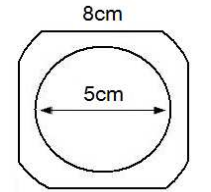

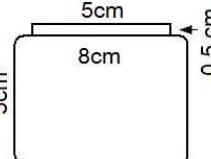

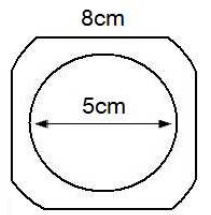

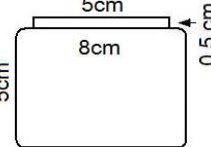
6b	P			Arvid Karlsteen	1691	Hannover
	S			Arvid Karlsteen	1691	Hannover
7a	P			Raimund Faltz	o. J.	Berlin
	Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand					
7a	S			Raimund Faltz	o. J.	Berlin
	7b	P			Raimund Faltz	o. J.
Bemerkung: Riss auf der Prägefläche						
7b	S			Raimund Faltz	o. J.	Berlin
	8a	P			Gabriel Leclerc	1698
Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand						
8a	S			Gabriel Leclerc	1698	Basel, Kassel, Berlin
	8b	P			Ehrenreich Hannibal	1705
Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand						


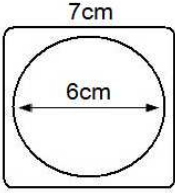

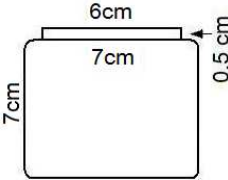

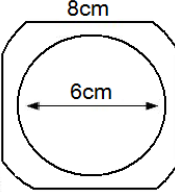

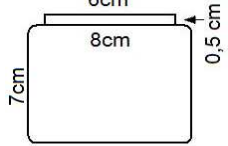

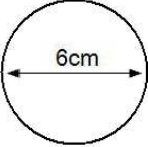

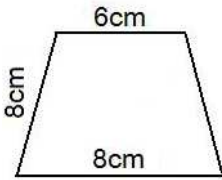

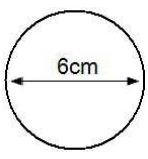

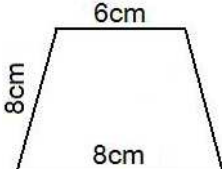

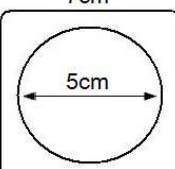
	S			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
9a	P			Samuel Lambelet	1699	Lüneburg
	Bemerkung: Riss auf der Prägefläche					
9a	S			Samuel Lambelet	1699	Lüneburg
	Bemerkung: waagerechter Riss unter der Prägefläche					
9b	P			Samuel Lambelet	1699	Lüneburg
	S			Samuel Lambelet	1699	Lüneburg
Bemerkung: waagerechter Riss unter der Prägefläche						
10a	P			Ehrenreich Hannibal	1708	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	1708	Hannover
10b	P			Ehrenreich Hannibal	1708	Hannover


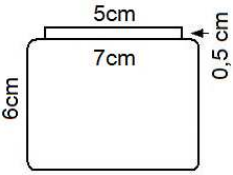

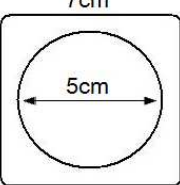

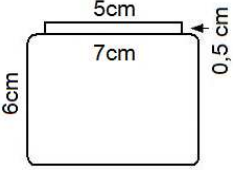

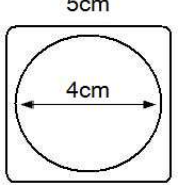

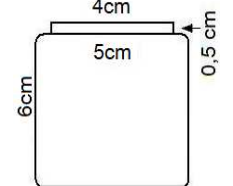

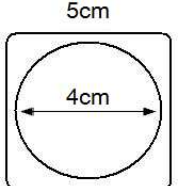

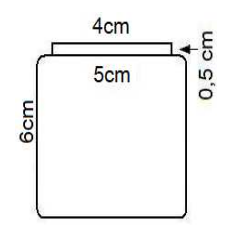

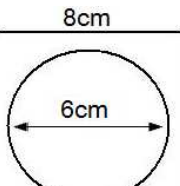
	S			Ehrenreich Hannibal	1708	Hannover
11a	P			Ernst Brabandt	1698	Celle
	S			Ernst Brabandt	1698	Celle
11b	P			Ernst Brabandt	1698	Celle
	S			Ernst Brabandt	1698	Celle
16a	P			Ehrenreich Hannibal	1710	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	1710	Hannover
16b	P			Ehrenreich Hannibal	1710	Hannover
				Bemerkung: Riss auf der Prägefläche		


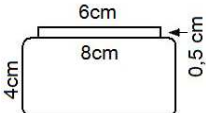

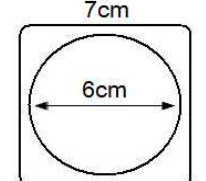

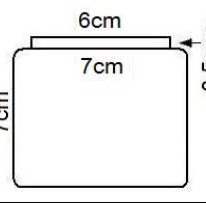

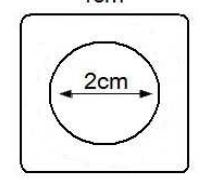

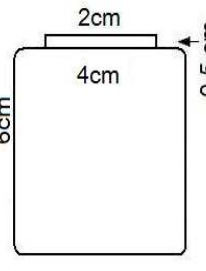

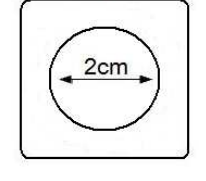

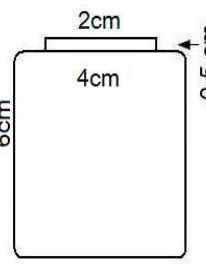

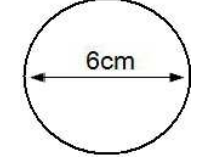
	S			Ehrenreich Hannibal	1710	Hannover
19b	P			Samuel Lambelet	o. J.	Lüneburg
	S			Samuel Lambelet	o. J.	Lüneburg
23a	P			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
23b	P			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
27a	P			Gabriel Leclerc	1700	Basel, Kassel, Berlin
	S			Gabriel Leclerc	1700	Basel, Kassel, Berlin


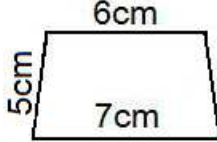

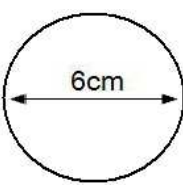

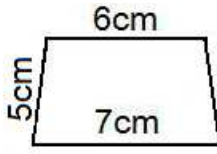

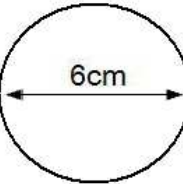

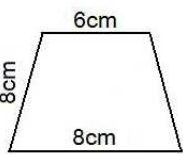

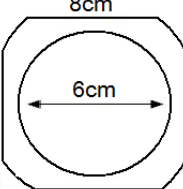

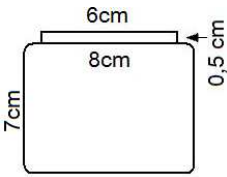

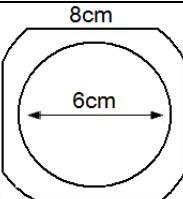

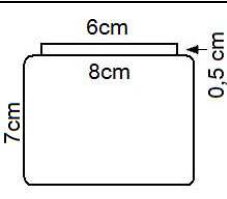
27b	P			Gabriel Leclerc	1700	Basel, Kassel, Berlin
	S			Gabriel Leclerc	1700	Basel, Kassel, Berlin
28a	P			Michael Möller	1687	Braunschweig, Lüneburg
	S			Michael Möller	1687	Braunschweig, Lüneburg
28b	P			Michael Möller	1687	Braunschweig, Lüneburg
	S			Michael Möller	1687	Braunschweig, Lüneburg
31a	P			Samuel Lambelet	o. J.	Lüneburg
	S			Samuel Lambelet	o. J.	Lüneburg
31b	P			Luttmer Danzig	1701	


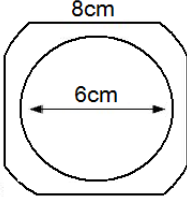

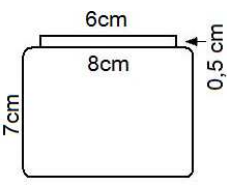

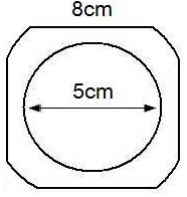

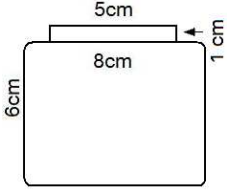

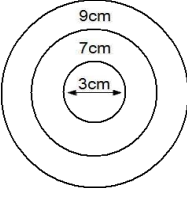

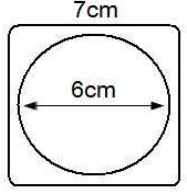

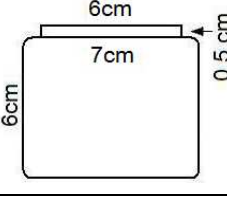

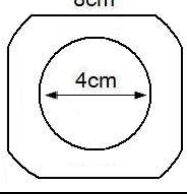

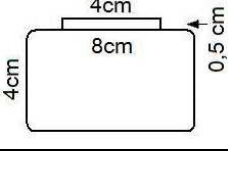
	S			Luttmer Danzig	1701	
32a	P			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
	Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand					
	S			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
32b	P			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
	Bemerkung: Beschädigungen am Medaillenrand					
	S			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
38a	P			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
38b	P			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal


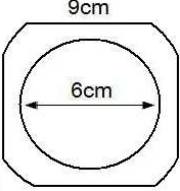

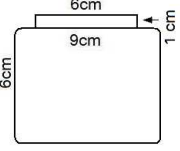

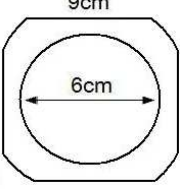

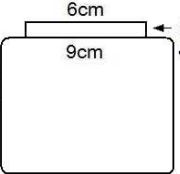

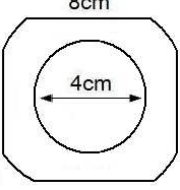

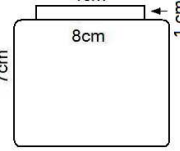

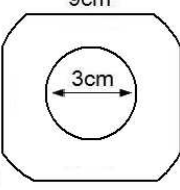

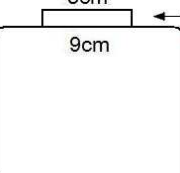

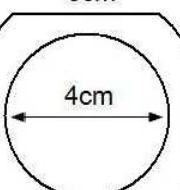
45b	P			Arvid Karlsteen	1690	Hannover
	S			Arvid Karlsteen	1690	Hannover
46a	P			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	1705	Hannover
47a	P			Heinrich Bonhorst	1679	Clausthal
	Bemerkung: Riss auf der Prägefläche					
	S			Heinrich Bonhorst	1679	Clausthal
47b	P			Heinrich Bonhorst	1679	Clausthal
	Bemerkung: Riss auf der Seite					
	S			Heinrich Bonhorst	1679	Clausthal
48a	P			Ernst Brabandt	1705	Celle

	S			Ernst Brabandt	1705	Celle
48b	P			Ernst Brabandt	1705	Celle
	S			Ernst Brabandt	1705	Celle
49a	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
49b	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
50b	P			Raimund Faltz	1700	Berlin
				Bemerkung: Abplatzung auf der Prägefläche		


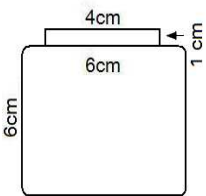

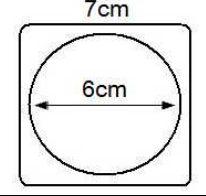

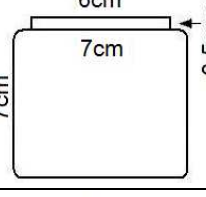

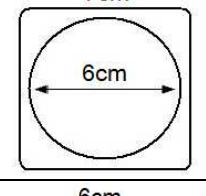

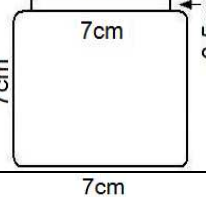

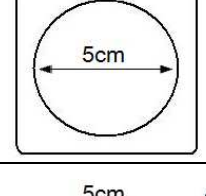

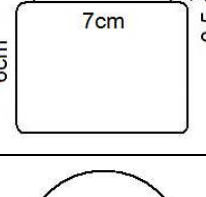
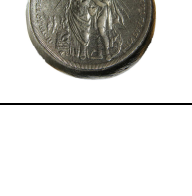
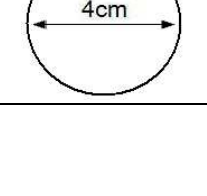
	S			Raimund Faltz	1700	Berlin
52b	P			Ernst Brabandt	1698	Celle
	S			Ernst Brabandt	1698	Celle
55a	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
55b	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
56a	P			Rudolf Bornemann	1680	Zellerfeld
				Bemerkung: stark oxidierte Prägefläche		


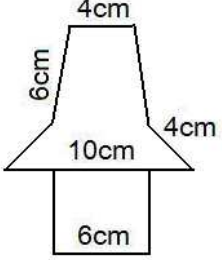

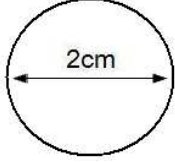

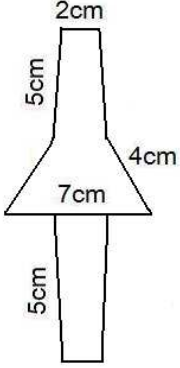

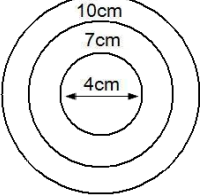
	S			Rudolf Bornemann	1680	Zellerfeld
56b	P			Ernst Brabandt	1692	Celle
	S			Ernst Brabandt	1692	Celle
63a	P			Rudolf Bornemann	1688	Zellerfeld
	S			Rudolf Bornemann	1688	Zellerfeld
				Bemerkung: pilzförmige Figur		
82a	P			Ehrenreich Hannibal	1727	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1727	Clausthal
89a	P			Friedrich Wilhelm Loos	o. J.	Magdeburg
	S			Friedrich Wilhelm Loos	o. J.	Magdeburg

89b	P			Friedrich Wilhelm Loos	o. J.	Magdeburg
	S			Friedrich Wilhelm Loos	o. J.	Magdeburg
92b	P			Ehrenreich Hannibal	1734	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1734	Clausthal
101b	P			William Wyon	1815	London
109	P			Ernst Brabandt	1690	Celle
	S			Ernst Brabandt	1690	Celle
111	P			David Gerhard von Hachten	1722	Hamburg
	S			David Gerhard von Hachten	1722	Hamburg

112	P			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1714	Clausthal
114	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
116a	P			Ehrenreich Hannibal	1731	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1731	Clausthal
126	P			William Wyon	1815	London
	S			William Wyon	1815	London
136	P			John Croker	1731	

Bemerkung: Abplatzung auf der Prägefläche

	S			John Croker	1731	
147	P			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
	Bemerkung: Riss auf der Prägefläche					
	S			Ehrenreich Hannibal	o. J.	Hannover
154	P			Ernst Brabandt	1700	Celle
	S			Ernst Brabandt	1700	Celle
164	P			Ehrenreich Hannibal	1737	Clausthal
	S			Ehrenreich Hannibal	1737	Clausthal
	P			Philipp Heinrich Müller	o. J.	Augsburg, Nünber, Salzburg

167	S			Philipp Heinrich Müller	o. J.	Augsburg, Nürber, Salzburg
250	P				15.Jh.	Goslar
	S				15.Jh.	Goslar
XX	P					

Publikationen

Cunz, R., Cui, J., Materialanalytische Untersuchungen an historischen Münzstempeln.
Vortrag im Rahmen einer Vortragsreihe, Stolberg 2007

Cui, J., Lehmann, R., Untersuchungen an historischen Münzstempeln, Vortrag im
Rahmen des Arbeitskreises für Experimentelle Numismatik, Zschopau 2007

Vogt, C., Cunz, R., Cui, J., Investigation of historical coin dies. Vortrag im Rahmen
des internationalen Museumskongresses 2007 (ICOM und ICOMON 2007), Wien
2007

Vogt, C., Cunz, R., Cui, J., Untersuchungen an historischen Münzstempeln,
Archäometrietagung 2007, Tagungsband, Potsdam 2007

Wissenschaftlicher Werdegang

10/1985 – 09/1990	Grundschule, Jilin
10/1990 – 09/1997	Gymnasium der „Attached Middle School of Northeast Normal University“, Jilin
10/1997 – 09/2001	Universität Jilin, Fachrichtung Chemie, Bachelor, Jilin
10/2001 – 09/2002	Sprachkurse Deutsch, Universität Jilin (China) und Leibniz Universität Hannover (Deutschland)
10/2002 – 09/2005	Leibniz Universität Hannover, Institut Anorganische Chemie, Master
10/2005 – 12/2010	Leibniz Universität Hannover, Institut Anorganische Chemie, Doktor
