

Historische chinesische Bronzegußtechnologie mit besonderem Schwerpunkt auf der Erzeugung zinnreicher Oberflächen

Abstract

Bronze casting in China started about 4700 B.C. Some very famous and complicated objects produced by means of a broad variety of techniques were shown in the lecture. Plant ash containing amorphous SiO₂ and other materials were added to the historical mould material to improve casting properties.

Recent results of the author shown in the lecture will help to understand how tin rich decorative surfaces for swords were manufactured in early China. It has been shown by comparative experiments that the famous sword of king Goujian of Eastern Zhou Dynasty (770 B.C. until 221 B.C.) was made by painting with a tin rich paste on the blade of the sword. The paste was heated and left a decorative pattern of tin rich surface areas on the blade. Those parts of the surface which had not been covered by the tin rich paste corroded much more quickly and formed a dark and black surface whereas the tin rich parts remained bright and shiny.

Furthermore, it was possible to reconstruct the way the famous bronze mirrors were produced in early China. In contrast to the hot application described above mirrors were made by polishing the bronze surface manually with a tin paste at room temperature. Cross sections have shown that the tin rich layer is about 0.1 µm thick, contains up to 63% tin and is covered by a very thin layer of microcrystalline SnO₂ which is very much resistant to corrosion.

Das derzeit als frühester Bronzeguß Chinas geltende Objekt ist ein Messer aus Zinnbronze. Es wurde vor etwa 6700 Jahren gegossen und bei einer Ausgrabung im Westen Chinas, nämlich in der Provinz Gansu, entdeckt. Man geht heute davon aus, daß die chinesische Bronzezeit – d. h. die Epoche in der Bronze flächendeckend als Werkstoff verwendet wurde – im 25. Jahrhundert v. Chr. begann und im 5. Jahrhundert v. Chr. endete. Viele Reste von Bergwerken, Schmelzöfen und Gießereien aus diesen 2000 Jahren wurden bereits entdeckt, sehr oft wurden auch Gußmodelle und -formen gefunden.

In der chinesischen Bronzezeit bediente man sich der unterschiedlichsten Verfahren, genannt seien der Guß in Stein-, Ton- und Metallformen, der Einzel- und Serienguß, die Verbrennungstechnik und das Wachsaußschmelzverfahren. Die Mehrzahl der kultischen Gefäße und Musikinstrumente wurde in mehrteiligen Formen aus Ton gegossen, diese Technik ist deshalb für die Geschichte der Metalltechnologie in China von überragender Bedeutung.

Chinesische Bronzen zeichnen sich durch eine hervorragende Technik mit besonders fein gearbeitetem und vielfältigen Oberflächendekor sowie durch eine raffinierte Endbearbeitung aus. Die Spanne reicht von tonnenschweren, großen Objekten bis hin zu filigranen Kunstwerken mit nur einem Millimeter Wandstärke.

Der vorliegende Artikel konzentriert sich auf die Diskussion um Zusammensetzung, Herstellungstechnik und Funktion der

alten Ton-Gußformen. Zur Illustration werden Meisterwerke des Gusses in mehrteiliger Tongußform und im Wachsaußschmelzverfahren gezeigt und die für Dekorzwecke und zur Oberflächenveredelung eingesetzte Technologie der zinnreichen Bronzeoberfläche erläutert.

Mehrteilige Gußform aus Ton

Bestandteile der alten Tonformen

1. Die Erde für die Herstellung der alten Tonform war vor Ort abgebauter, normaler Lehm, der sich von Schamotte, Bentonit- Kaolinit- und Illit-Erde unterscheidet (Abb. 1).
2. Den alten Tonformen wurde aus Pflanzen stammendes Siliciumdioxid beigemischt. Es handelte sich um die Asche oder den Humus von *Gramineae* Pflanzen bzw. um Holz. Pflanzliches Siliciumdioxid (SiO₂) ist amorph und hat eine große spezifische Oberfläche (Abb. 2). Durch die Beimischung von Siliciumdioxid wird die Wärmeleitfähigkeit des normalen Lehms reduziert, wodurch sich das Formfüllungsvermögen der Tonform verbessert (Abb. 4).
3. In den alten Tonformen war außerdem noch Schamotte enthalten um die Schrumpfung der Tonformen im feuchten Zustand zu verringern.

Herstellungstechnik der alten Tonformen

Durch wissenschaftliche Beobachtung und Simulationstests weiß man heute, daß es in der Regel folgende Arbeitsgänge erforderte, um alte Tonformen herzustellen:

- Gewünschte Materialfraktion abtrennen (Sortieren der Teilchengröße durch Schlämmverfahren)
- Beimengungen zugeben (örtlicher normaler Lehm + Asche von *Gramineae* Pflanzen oder Holzpflanze + Schamotte + Wasser)
- Lehm kneten
- Humifizieren
- Tonform herstellen
- Im Schatten trocknen (langsam trocknen) und wiederholt festklopfen
- Rösten
- Ornament gravieren
- Teilformen zusammensetzen
- Backen (die Temperatur ist etwas niedriger als Rösten)

Die Grundfunktion der alten Tonformen und die Hauptwerke

1. Die Festigkeit der alten Tonformen ist dreifach bis vierfach höher als die der modernen Gußformen aus Lehm und Sand, so daß es kein Problem war, dünne und schmale Teilformen

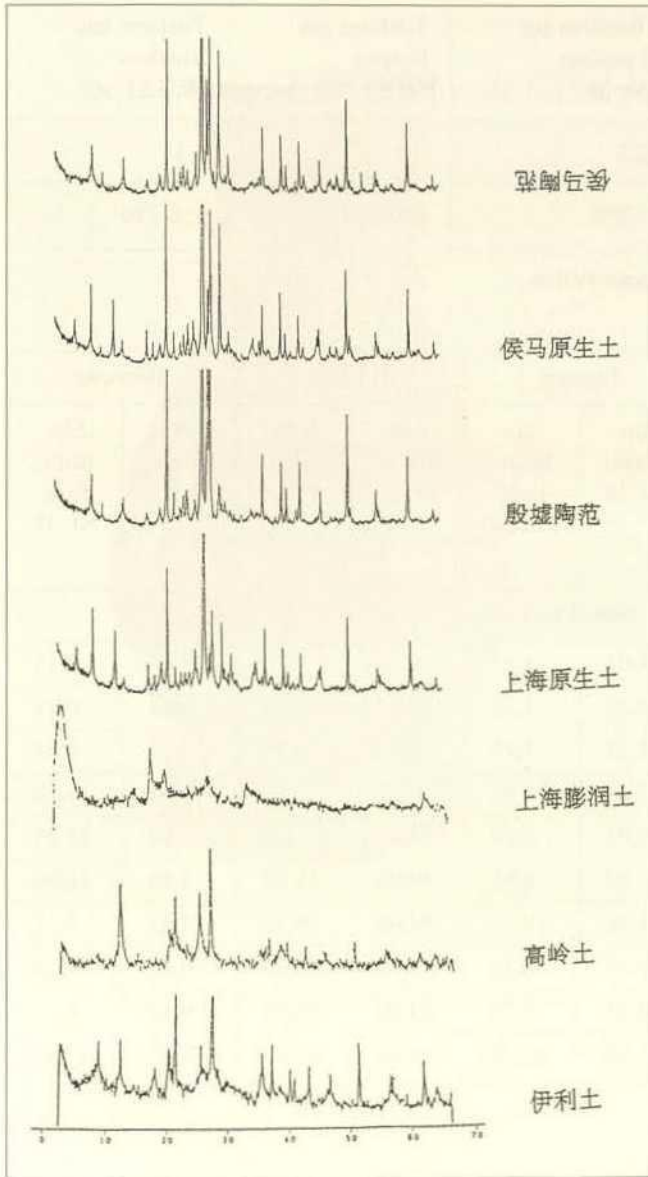


Abb. 1. XRD-Kurven von der alten Tonform, dem normalen und feuerbeständigen Lehm (von oben nach unten: die alte Tonform von Houma, Erdreich in Houma, die alte Tonform von Ruinen aus der Yin-Zeit in der Henan Provinz, Erdreich aus Shanghai, Pengyun-Erde, Kaolinerde und Illiterde)

Abb. 2. Die Oberfläche des aus Pflanzenmaterial erzeugten Siliciumdioxids, hier: verbrannte Reishülsen im Transmissions-Elektronenmikroskop

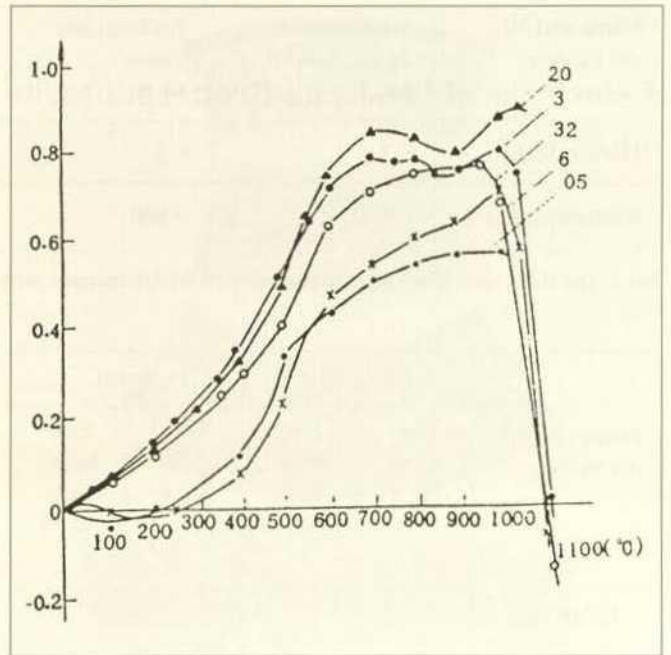
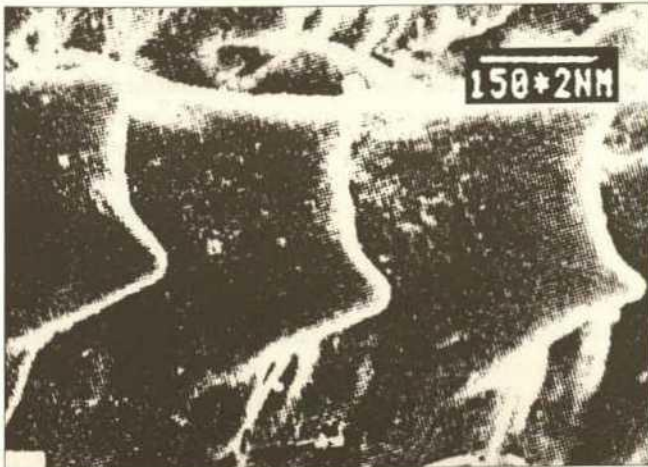


Abb. 3. Wärmeausdehnungskoeffizienten alter Tonformen, die in Resten von chinesischen Gießereien der Bronzezeit gefunden wurden: 20 – Tonform aus Luoyang; 3 – Tonform aus Zhengzhou Erligang; 32 – Tonform aus Xinzheng; 6 – Tonform aus der Yin-Zeit; 05 – Tonform aus Houma

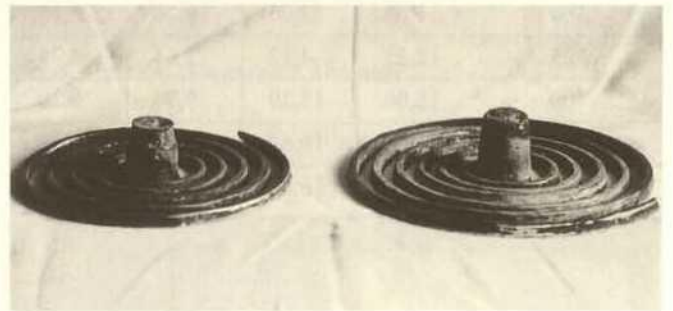


Abb. 4. Bronzeußproben mit unterschiedlichen Materialien für die Gußform; links ohne pflanzliches Siliciumdioxid: die Spirale ist kurz, an vielen Stellen der Oberfläche eingesunken; rechts mit pflanzlichem Siliciumdioxid: die Spirale ist lang, die Oberfläche eben

- herzustellen und zusammensetzen sowie feine Ornamente zu gravieren. Die alte Tonform war für den Serienguß und für den Guß von großen Objekten geeignet.
- Die Feuerfestigkeit erreichte 1260-1310°C und hielt deshalb die Gußtemperatur der Bronze aus.
- Da der Wärmeausdehnungskoeffizient generell unter 0,9% (Abb. 3) liegt, blieb die Verformung der Tonform während des Röstprozesses gering. Dies war Voraussetzung für das präzise Zusammpassen der Teilformen.
- Die alte Tonform wurde nicht zu Tongut, weil die Sintertemperatur beim Rösten nicht erreicht wurde (Abb. 3, Tab.1), deshalb trat nur eine kleine Schrumpfung auf. Während sich das flüssige Metall beim Erstarren zusammenzog, gab die Tonform ein wenig nach, so daß der Bronzeuß nicht riß und die Form sich besser füllte.
- Die Formen zeichneten sich durch gute Plastizität und Schnitzbarkeit aus, denn das Material der Tonform war sehr fein (Tab. 2) und hart. Abbildung 7 zeigt eine Tonform aus

Name und Nr. der Proben	Tonform aus Zhengzhou Nr. 3	Tonform aus Yinxu Nr. 6	Tonform aus Luoyang Nr. 20	Tonform aus Houma Nr. 05	Tonform aus Xinzhen Nr. 32
Härte n.Mohs	~ 3	~ 3	2-3	~ 3	~ 3
Rösttemperat. (°C)	~ 900	~ 900	< 850	850-920	850-920

Tab. 1. Die Härte nach Mohs und die mutmaßliche Rösttemperatur verschiedener Proben

Name und Nr. der Proben	Zhengzhou		Yinxu		Loyang		Houma		Xinzheng	
	Tonform Nr. 3	Einheim. Erde Nr. 1	Tonform Nr. 6	Einheim. Erde Nr. 11	Tonform Nr. 20	Einheim. Erde Nr. 24	Tonform Nr. 05	Einheim. Erde Nr. 22-Q ₃	Tonform Nr. 32	Einheim. Erde Nr. 37
Größe (µ)	Gehalt (%)									
70	1,65	5,23	8,36	0	14,01	8,12	0	0,25	45,41	0,15
100	2,20	4,40	3,24	0	8,42	1,13	9,50	0,21	5,84	0,11
140	3,50	7,39	1,36	0,20	8,22	1,19	2,60	0,30	5,62	0,48
200	8,45	9,10	3,04	11,02	3,47	0,92	6,38	0,46	7,82	18,48
270	5,45	7,32	3,00	20,98	5,92	1,19	14,90	1,44	3,69	22,29
300	11,65	22,06	19,20	26,18	1,10	6,62	39,00	55,32	5,50	16,90
325	12,21	4,12	22,64	3,39	12,70	19,92	39,00	55,32	4,02	5,21
400	16,00	15,29	9,74	0,20	19,37	8,82	39,00	55,32	0,90	0,28
Boden	16,08	10,67	2,98	0,12	14,13	8,39	39,00	55,32	0,39	0
Erde	21,27	16,83	25,62	37,62	11,82	41,73	27,50	42,02	17,57	37,19

Tab. 2. Sieblinien und Lehmgehalt einiger Proben

Sorten	Tonform aus Houma	Tradit. Lehmform*	Tradit. Lehmform**	Tradit. Lehmform***	Moderne Sandform vom Lehmtyp (naß)
Durchlässigkeit	18	< 20	< 20	< 25	52

Tab. 3. Die Durchlässigkeit der Tonform von Houma, der traditionellen Lehmgußform und der modernen Sandform vom Lehmtyp für Bronzeuß

* Löß mit Reisspreu, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

** Löß mit Reisgrannen, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

*** Rote Erde mit Reisspreu, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

dem ehemaligen Lehensstaat Jin (585 v. Chr.-416 v. Chr.) mit sehr feinen Ornamenten, die in Houma, Provinz Shaanxi ausgegraben wurde.

6. Schlechte Gasdurchlässigkeit, dafür aber gute Formfüllfähigkeit. Die Tonform hat deshalb schlechte Gasdurchlässigkeit, weil das Material der Gußform sehr fein und die hergestellte Tonform kompakt ist (Tab. 3). Da viel pflanzliches Siliciumdioxid im Material der Form vorhanden ist, verfügt die Tonform über gute Formfüllfähigkeit, obwohl die Gasdurchlässigkeit nicht gut ist. In den Tonformen aus Houma wurde ein großer Mengenanteil an Holzkohlenasche künstlich beigemischt, um die Formfüllfähigkeit zu verbessern. Die Kanne mit Vogel-, Tier- und Drachennustern (Weingefäß) in Abbildung 5 wurde

in Houma gegossen. Sie ist 44,2 cm hoch, an nicht dekorierten Stellen mißt ihre Wanddicke nur 1,5 bis 2 mm, weshalb sie nur 6,82 kg wiegt, an anderen Stellen ist sie fein verziert (Abb. 6).

7. Da dem Material der Gußform Schamotte und Pflanzenasche beigemischt sind und die Gußform während des langsamen Trockenprozesses immer wieder festgeklopft wurde, kann die Schrumpfung des Formmaterials im nassen Zustand auf unter 0,8% reduziert werden. Dies ist für Maßstabstreue, Formtreue und zur Erzielung gleichmäßiger, dünner Nahtstellen der Teilformen notwendig. Abbildung 8 zeigt eine Zun (Weingefäß) in Form eines Ochsen aus Houma. Die Zun ist aus mehreren formgetreuen Teilformen mit gleichmäßig dünnen Nähten hergestellt.



Abb. 5. Weingefäß (Hu), 583 bis 416 v. Chr., Wandstärke 1,5 bis 2 mm, Dekor: Vogel-, Tier- und Drachennmuster

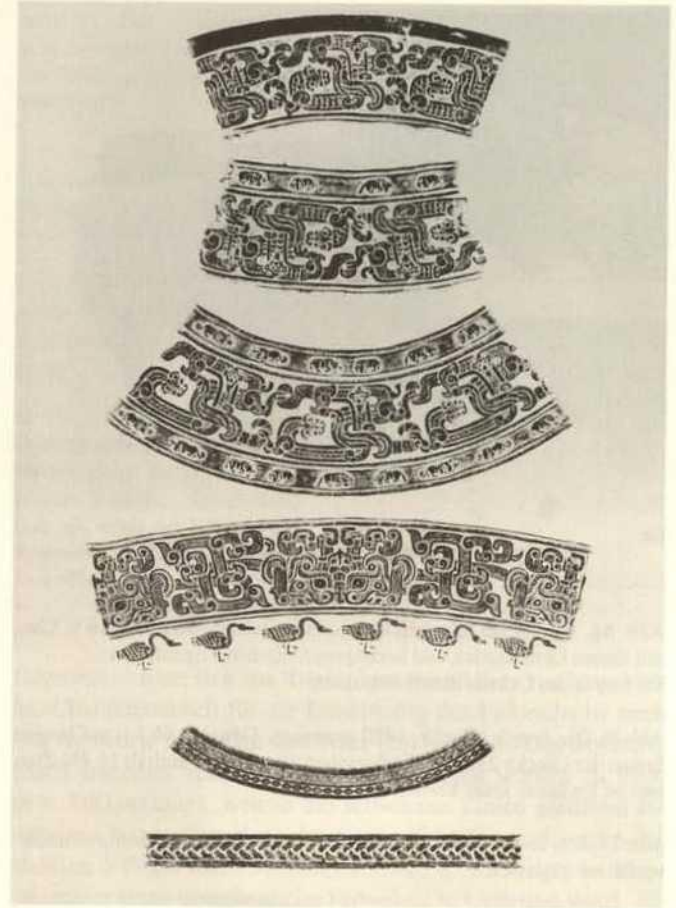


Abb. 6. Kopie des Dekors durch Abpausen

Mit der oben genannten Technik können nicht nur Bronzewaren mit feinen Ornamenten, komplizierten Formen und dünner Wandstärke nach alten Tonformen hergestellt werden, sondern auch große und schwere: Die große *Yongle* Glocke im Tempel in Beijing (Abb. 9) stammt von 1420, sie wiegt 46,5 t. Auf beiden Seiten des Glockenkörpers und an der Glockenaufhängung wurden 23.018 Schriftzeichen mitgegossen, die heute noch klar zu entziffern sind. Die dickste Stelle des Glockenkörpers beträgt 18,5 cm, der erzeugte Schall klingt über 70 Sekunden nach, bedingt durch ihren hohen Zinngehalt von 16,4%. Die Glocke zeigt bisher keine Korrosionsschäden.

Abb. 7. Tonform, 583 bis 416 v. Chr. (1:2), mit feinem Dekor



hohes technisches Können und beeindruckend durch ihre komplizierten Formen und den zeitgenössischen Dekorationsreichtum. Abbildung 10 zeigt eine 33,1 cm hohe bronzene *Zun* aus dem Jahre 433 v. Chr. Die in drei Ebenen angeordneten plasti-

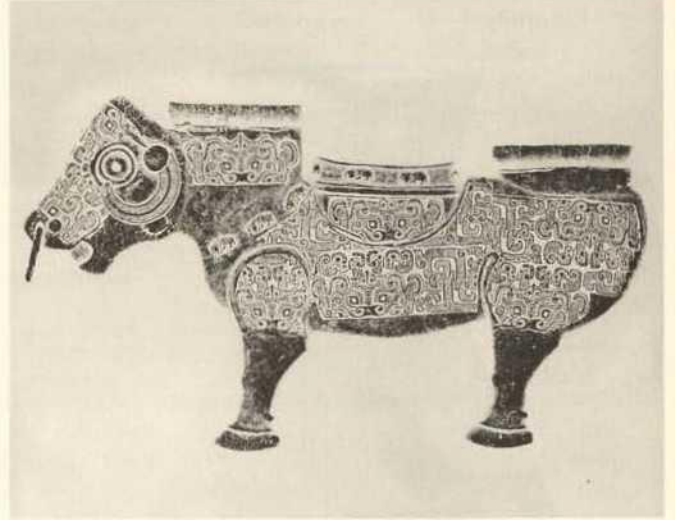
Hauptwerke des Wachsausschmelzverfahrens

Aufgrund vorliegender archäologischer Befunde ist zu vermuten, daß das Wachsausschmelzverfahren in China bereits im 7. oder 6. Jahrhundert v. Chr. erfunden wurde. Während der späten *Shang*-Dynastie (12. Jahrhundert v. Chr.) wurde das sogenannte Stoffverbrennungsverfahren erfunden. Als Modell wurde ein Material benutzt, das beim Brennen der Tonform vollständig zu Asche zerfiel. Für strickförmige Henkel wurde z. B. ein Modell aus geflochtenen Seiden-, Leinen- oder anderen Fasern eingesetzt, die fertige äußere Form mußte wegen vollständiger Verbrennung nicht abgenommen werden und der gegossene Henkel blieb frei von Fugen (Farbtafel V.4).

Das Stoffverbrennungsverfahren wurde später durch das Wachsausschmelzverfahren ersetzt. Bereits die ersten im Wachsausschmelzverfahren hergestellten Bronzen zeigen ein



8a



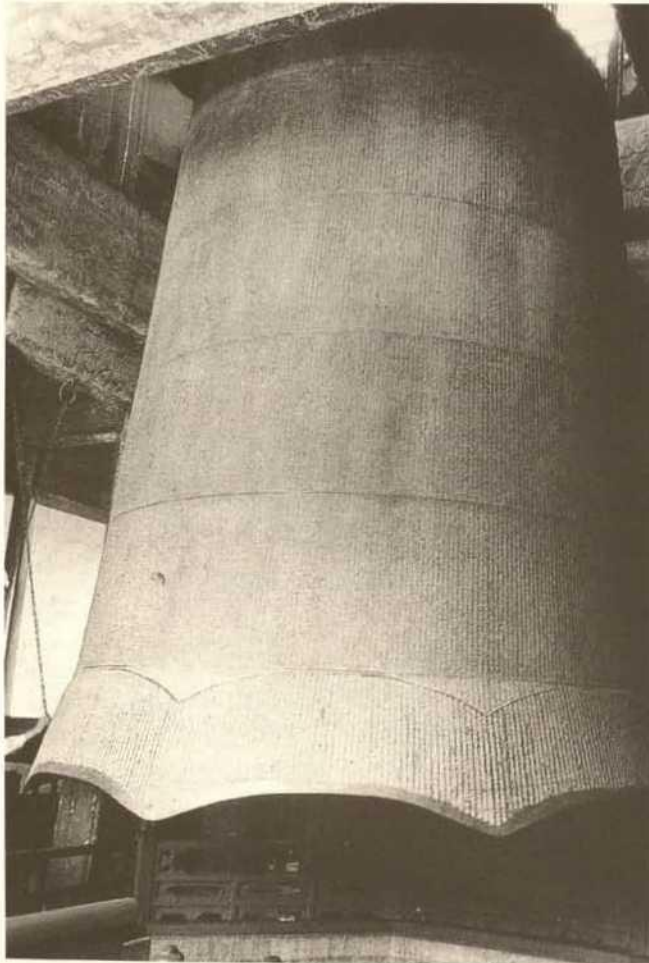
8b

Abb. 8a. Weingefäß (*Zun*) in Form eines Ochsen, 583 bis 416 v. Chr., mit feinen Ornamenten und homogenen dünnen Fugenlinien; 8b. Kopie des Dekors durch Abpausen

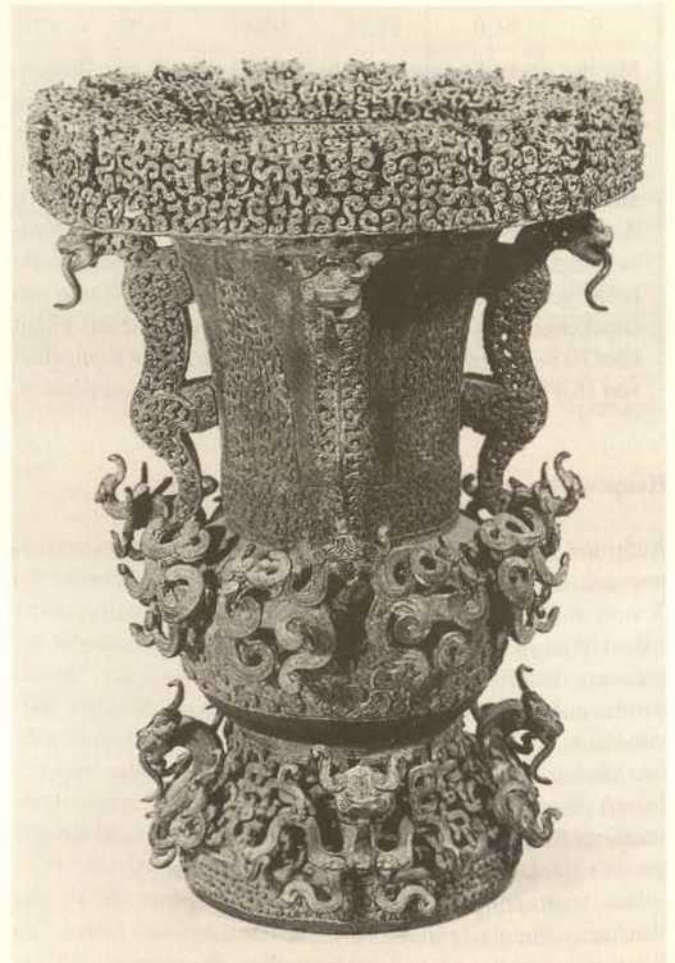
Abb. 9. Die *Jongle* Glocke, 1420 gegossen, Gewicht 46,5 t; auf beiden Seiten der Glocke 23018 Schriftzeichen; die Glocke enthält 16,4% Zinn und ist bis heute nicht korrodiert

Abb. 10. Das zusätzliche plastische Dekor wurde im Wachsaußmelzverfahren gegossen

9



10



sehen Ornamente liegen eng aneinander, sind aber nicht miteinander verbunden; sie wurden einzeln gegossen und in einem weiteren Arbeitsschritt miteinander verbunden. Farbtafel V.1 zeigt eine kupferne Armlehne aus dem 17. Jahrhundert, sie ist 26 cm lang. Die Armlehne ist mit einem Hochrelief verziert und zeigt als Szene die 12 sogenannten Arhats bei der Überquerung des Meeres. Die Darstellung ist nur ca. 25 mm hoch und trotzdem detailgenau gegossen. Die feine qualitätvolle Bronze ist frei von jeglichen Gußfehlern.

Die Technik der zinnreichen Oberfläche

Diese Technik kennt zwei Varianten und stammt noch aus der Bronzezeit, sie hat sowohl Schutz- als auch Dekorationsfunktion.

Die Technik der zinnreichen Oberfläche für Bronzeschwerter

Während der östlichen Zhou-Dynastie (770 v. Chr. bis 221 v. Chr.) trugen Adlige Schwerter. Die Schwertgußtechnik am mittleren und unteren Yangzi war damals in ganz China berühmt. Historische Quellen berichten, daß Goujian, der Herzog vom Lehnstaat Yue, sechs Schwerter besaß. Das Angebot, tausend Rosse und eine Stadt gegen eines dieser Schwerter, das „Chunjun“, zu tauschen, wurde abgelehnt.

1965 wurde ein Schwert des Goujian ausgegraben, mit einer in Gold eingelegeten Inschrift: „Yuewang Goujian, zizuo yongjian“ (das eigens für Goujian, den Herzog des Lehensstaates Yue gegossene Schwert) (Farbtafel V.2). Die Klinge des Schwertes ist vollständig mit Rautenmustern versehen (Abb. 12). Chinesische und ausländische Spezialisten haben sich intensiv für die Herstellungstechnik dieses Schwertes interessiert und nahmen zunächst an, daß das Schwert sulfidiert oder korrodiert sei.

Das Shanghai-Museum untersuchte zusammen mit dem Shanghaier Forschungsinstitut für Materialkunde das Fragment eines Schwertes mit den gleichen Rautenmustern (Farbtafel V.6). Dabei wurde festgestellt, daß das Material der Klinge des Schwertes ca. 19% Zinn enthielt. Genau wie bei den damaligen normalen Bronzeschwertern zeigte sich eine metallographische Struktur $\alpha + (\alpha + \delta)$. Die α -Phase im Bereich der schwarzen Linien ist offensichtlich korrodiert. Mit den α -Dendriten der Schwertklinge ist die α -Phase des Dekors verbunden, alles wurde auf einmal gegossen (Abb. 11a). Auf der Oberfläche ist außerhalb der schwarzen Linien deutlich eine Zone mit feinen Kristallen zu erkennen. Die Klinge des Schwertes ist an dieser Stelle nicht korrodiert (Abb. 11b). Die Zone mit feinen Kristallen enthält mehr als 32% Zinn, mit einer metallographischen Phasenzusammensetzung von: $\delta + (\alpha + \delta)$.

Simulationstests haben ergeben, daß der Oberflächendekor des Schwertes vermutlich durch Auftrag einer zinnhaltigen Paste erzeugt wurde. Nach Erhärtung der, feines Zinnpulver enthaltenden Paste wurden Linien auf die Oberfläche geritzt und das Schwert im Ofen erhitzt. Das Zinn drang mit seinen feinen Kristallen in die Oberfläche des Schwertes ein und bildete eine hell weiß erscheinende Zone, während die Linienpartien gelb wie der Körper des Schwertes blieben; es entstand das gelbweiße Rautenmuster (Farbtafel V.5).

Das Rautenmuster des Fragments ist heute schwarz und grauweiß, weil in der Erde, wo das Schwert vergraben war, flüssige Huminsäuren auf die α -Phase der Linienpartie einwirkten und sich chemische Komplexe und Oxidationsprodukte bildeten. In-

Abb. 11. Das metallographische Bild vom Querschnitt eines Bronzeschwertes mit Rautenmustern:

a) Links ist die Zone mit schwarzen Linien, die Dendriten sind mit dem Grundkörper verbunden; auf einmal gegossen. Die α -Phase ist bereits korrodiert. Auf der Oberfläche rechts liegt die Zone der feinen Kristalle (80fache Vergrößerung)

b) Vergrößerung der Zone der feinen Kristalle, ebenfalls Dendritenbildung. Da die Zone der feinen Kristalle Schutzfunktion hat, blieb der Körper von Korrosion verschont (500fache Vergrößerung)



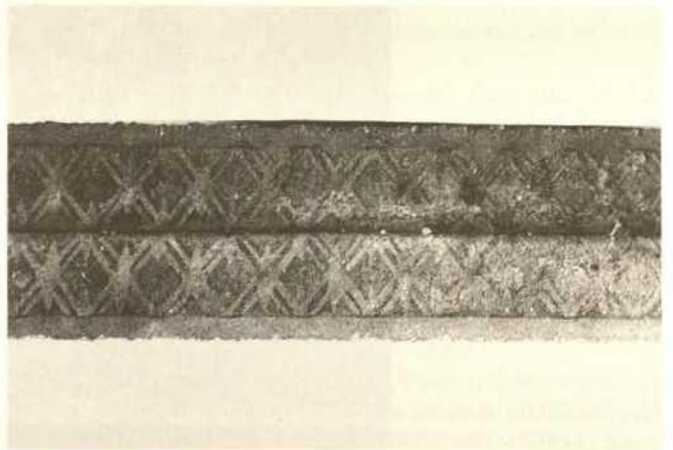
folgedessen löste sich das Kupfer heraus und Zinn reichernte sich an. Charakteristisch für die Einwirkung des Erdreichs ist auch das vermehrte Auftreten von Eisen und Silicium. Das oxydierte Eisen erscheint schwarz, Silicium und Zinn werden zu SiO_2 bzw. SnO_2 oxidiert, welche die schwarzen Linien glänzend erscheinen lassen. Die Zone der feinen Kristalle wird wegen der stabilen δ -Phase nicht so leicht korrodiert. So verlor das Rautenmuster seine ursprüngliche Farbigkeit in Gelb und Weiß.

Die Technik, die die Oberfläche des Bronzespiegels hell macht

Spiegel der späten chinesischen Bronzezeit enthalten bis zu 25% Zinn. Sie sind gelbweiß, einige unkorrodierte besitzen noch nach der Ausgrabung eine wie Silber glänzende Oberfläche (Abb. 15). Über die Herstellungstechnik gibt es widersprüchliche Meinungen. Durch die Zusammenarbeit zwischen dem Shanghai-Museum und dem Shanghaier Forschungsinstitut für Materialkunde wurde das Rätsel, warum es Spiegel gibt, die tausende von Jahren unkorrodiert blieben, in den achtziger Jahren gelöst.

Durch die Untersuchung mittels AES wurde festgestellt, daß die Zinnschicht der Oberfläche nur ca. hundert nm dick ist und

Abb. 12. Ein weiteres Schwert mit Rautenmustern (2:3)



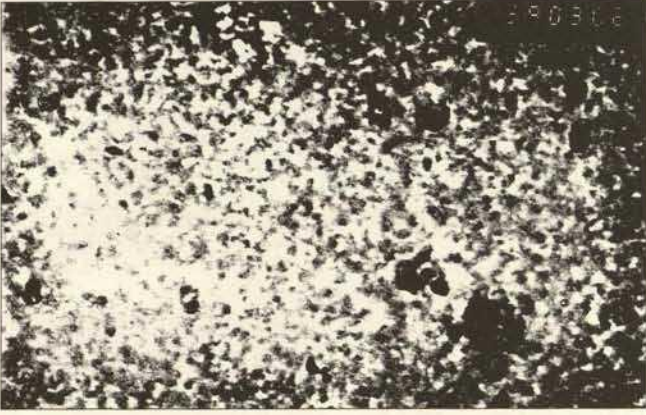
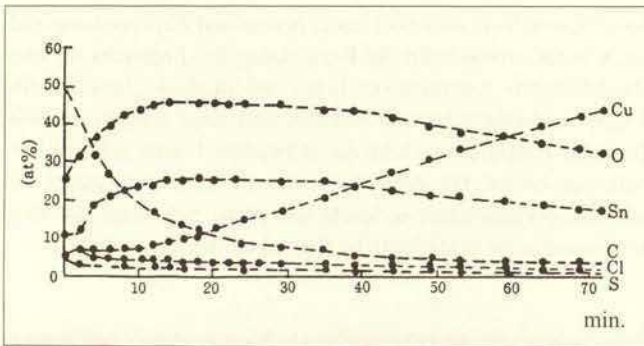


Abb. 13. Das TEM-Bild des transparenten Films auf der Oberfläche des alten Bronzespiegels (59.000fache Vergrößerung)

Abb. 14. Diagramm, aufgenommen mit Hilfe der Auger Elektronen-Spektroskopie: Verteilung der Konzentration bzw. Tiefe der Hauptelemente auf der Oberfläche des alten Bronzespiegels



ca. 63% Zinn enthält. Der Zinngehalt ist in dieser Schicht höher als der des übrigen Spiegels. Außerdem enthält die Schicht auch Kalium, Aluminium, Calcium u.a., was im Grundmaterial des Spiegels nicht vorkommt. Die Konzentration von Zinn und Sauerstoff wird zum Inneren des Spiegels hin zunehmend geringer. Auf der Oberfläche der zinnreichen Schicht bildet sich ein Film aus Mikrokristall, der hauptsächlich aus SnO_2 besteht, transparent und kompakt ist (Abb. 13, 14). Die zinnreiche Schicht ergibt die gewünschte spiegelnde Oberfläche, während der Film aus Mikrokristall korrosionsbeständig wirkt, soweit die Oberfläche vor dem Vergraben nicht beschädigt wurde. So haben sich helle glänzende Spiegel über tausend Jahre und länger erhalten.

Das Arbeitsteam hat bei seinen Untersuchungen historisch überlieferte Rezepte ausgewählt und getestet und ein Pulver, im alten China als *Mojingyao* bekannt (Pulver zum Aufpolieren des Spiegels), entwickelt. Dieses Pulver wurde auf die gesäuberte Oberfläche des Spiegels gestreut und mit Filz abgerieben. Nur wenige Minuten später wurde die Oberfläche weiß, denn durch die Wirkung des Pulvers wurden Kupferatome in der α -Phase der Bronze durch Zinnatome ersetzt. Der Arbeitsgang entspricht durchaus der Technik, mit der im alten China Spiegel aufpoliert wurden. Farbtafel V.3 zeigt diesen Prozeß. Es erscheint plausibel, daß die Bronzewaren in der alten Zeit mit Hilfe dieses Pulvers auch bei Zimmertemperatur eine zinnreiche Oberfläche erhalten konnten.

Die Methode unterscheidet sich von der bereits oben erwähnten Technik des Erhitzens mit zinnreicher Paste. Aber beide Methoden bewirkten, daß die Oberfläche der zinnreichen Bronzewaren weiß und korrosionsbeständig blieben.

Aus dem Chinesischen übersetzt von Ganglin Chen

Abb. 15. Ein Bronzespiegel, 618 bis 907 n. Chr.; die Oberfläche ist hell wie Silber

