

# Anstrengungen auf dem Gebiet der Metallkonservierung : kritische Betrachtungen zur Wasserstoffplasmamethode

Autor(en): **Oswald, Nik**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht / Schweizerisches Landesmuseum Zürich**

Band (Jahr): **100 (1991)**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-395365>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Wachs-Harz-Mischung, die sich sanft mit den Handballen aufmassieren und anschliessend mit einem weichen Haarpinsel polieren lässt.

Matthias Senn und Franz Moser / SKG III

#### Anmerkungen

1. *Schweizerisches Landesmuseum in Zürich, 6. Jahresbericht 1897*, S. 89–90.
2. Th. von Liebenau, *Die Antiquitäten von Seedorf*, in: *Anzeiger für schweizerische Altertumskunde* 4, 1883, S. 405–407. – Johann Rudolf Rahn, *Der Schild von Seedorf*, in: *Anzeiger für schweizerische Altertumskunde* 4, 1883, S. 407–408.
3. Die wichtigste Literatur findet sich zusammengestellt in *Die Kunstdenkmäler des Kantons Uri*, Band 2: *Die Seegemeinden*, von Helmi Gasser, Basel 1986, S. 178.
4. Johann Rudolf Rahn (vgl. Anm. 2), S. 408.
5. Hugo Schneider, *Neues zum Reiterschild von Seedorf*, in: *Zeitschrift für schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* 12, 1951, S. 116–118.
6. Helmut Nickel, *Der mittelalterliche Reiterschild des Abendlandes*, Diss. phil. Berlin 1958, S. 22–25.
7. *Untersuchungsbericht* von Herrn Werner H. Schoch, Labor für quartäre Hölzer, 8134 Adliswil, 22. Mai 1990.
8. Johann Rudolf Rahn (vgl. Anm. 2), S. 407. – Heinrich Zeller-Werdmüller, *Denkmäler aus der Feudalzeit im Lande Uri (Das Kästchen von Attinghausen)*, in: *Mitteilungen der Antiquarischen Gesellschaft in Zürich* 21/5, 1884, S. 127.
9. Anton Denier, *Der Schild von Seedorf*, in: *Zeitschrift für christliche Kunst*, 1897, S. 23, und alle nachfolgende Literatur.
10. Helmut F. Begemann, *Lexikon der Nutzhölzer*, Band 1, Mering 1963, S. 278–280.
11. *Der Untersuchungsbericht* von Herrn Dr. Waldemar A. Keller, <sup>14</sup>C-Labor des Geographischen Instituts der Universität Zürich, 22. Mai 1991, nennt ein Alter von 3 280 ± 65 y BP; ein zweiter Versuch am 29. Juli 1991 nach nochmaliger Präparierung der Probe ergab ein Alter von 2 470 ± 60 y BP. Die Probe ist registriert als UZ-2683/ETH-7571.
12. Mündliche Auskunft von Herrn Kurt Wyrächtiger, Büro für Archäologie der Stadt Zürich.
13. Paul Ganz, *Geschichte der Heraldischen Kunst in der Schweiz im XII. und XIII. Jahrhundert*, Frauenfeld 1899, S. 27.
14. Hugo Schneider (vgl. Anm. 5), S. 116.
15. Wilfried Meyer, *Bericht zur speziesbezogenen histologischen Analyse des Pergaments des Reiterschildes von Seedorf (Schweiz)* (Schreibmaschinenmanuskript), Hannover 1991, S. 5.
16. *Untersuchungsbericht CPL 01078* von Frau Annette Meier, Schweizerisches Landesmuseum, 4. Februar 1985, ergänzt am 18. April 1990.
17. Helmut Nickel (vgl. Anm. 6), S. 24–25.

## Anstrengungen auf dem Gebiet der Metallkonservierung: kritische Betrachtungen zur Wasserstoffplasmamethode

Werden archäologische Metallfunde ausgegraben und sorgsam aus ihrem tiefen Dornröschenschlaf erlöst, abgedeckt und schutzlos dem Licht und der Atmosphäre ausgesetzt, kommen sie gezwungenermassen neu zum Leben, respektive zum Sterben: kaum in Kontakt mit Luft und Feuchtigkeit beginnt eine aktive Korrosionsphase, stark beschleunigt durch die inkorporierten Salze. Die angesprochenen Chloride katalysieren im Zusammenwirken mit Wasser und Sauerstoff die Selbstzerstörung des Metallobjekts bis zu seiner völligen Auflösung. Die Spuren seiner Geschichte werden somit unwiderruflich und rücksichtslos für immer verwischt.

Die Konservatoren und Restauratoren trotzen dieser unausweichlichen Finalität mit beharrlichem Ingrim. Um das traurige terminale Schicksal der musealen Metallobjekte aufzuhalten, suchen sie seit langem und mit grosser Anstrengung Mittel und Wege, um dieser programmierten, zielstrebigem Vergänglichkeit ein Schnippchen zu schlagen: sie stecken lebenserhaltende Infusionen mit Korrosionsinhibitoren, behandeln mit warmem Wachs oder klebrigen Ölen und schrecken auch nicht vor Elektroschocks und Elektrotherapien zurück. Sie sind in dieser aufopfernden Tätigkeit auf dem Gebiet der Korrosionsforschung nicht alleine: weltweit versuchen Ingenieure und Forscher die fatale Selbstzerstörung des Eisens durch beschriebene Massnahmen zu unterbinden. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass die chloridinduzierte Eisenkorrosion bei stahlbefestigten aufgehängten Hallenbäderdecken aus den 80er Jahren verheerende Folgen gehabt hat.

Die Konservatoren und Restauratoren der Museen haben es in den meisten Fällen, im Gegensatz zu den Korrosionsforschern an den Universitäten, mit schon stark angerosteten und mit Rost durchsetzten hartnäckigen Erd- und Kalkkrusten umgebenen archäologischen, kostbaren Metallobjekte zu tun. Diese haben einen langen historischen und mit Rost getränkten Leidensweg hinter sich, mit verschieden aktiven Korrosionsvergangenheiten, je nach Fundort in unterschiedlichen Böden, im Süsswasser oder sogar im Meer bei verschiedenen Tiefen.

In diesem ständigen Streben nach Methoden zur Prophylaxe und eventueller Genesung von Verrostetem, manchmal bis auf einen kleinen verbleibenden Eisenkern Zerstörtem, ist man auf den Gedanken gekommen, die missgebildeten oxidierten Gegenstände wieder zu Metall

zurückzubaubern, d. h. die gebildeten Eisenoxide chemisch wieder zu Eisen zu reduzieren<sup>1-11</sup>. Die vermeintliche Reduzierung der betreffenden Eisenoxide durch ein basisches Sulfitbad, wenigstens bis zum Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , erwies sich als Fehlinterpretation, brachte aber einen beachtlichen Erfolg im Herauslösen der störenden Chloride<sup>1-4</sup>. Während des über Monate hinweg ausgedehnten Sulfit-Bades werden an der Oberfläche der Objekte die Eisenoxide, insbesondere der chloridhaltige Akaganeit, wie auch die Eisenoxidchloride hydrolysiert. Die Chloride werden somit löslich und zur Entfernung zugänglich. Diese Methode hat Bestand, wird an vielen Museen mit Erfolg angewendet und entfernt rund 80% des enthaltenen Chlorids. Die relativ gute Beständigkeit nach dieser Behandlung, geprüft in der normierten Feuchtkammer, wiegt die langwierige, aber einfache Methode auf. Das oft mühsame Freilegen der originalen Oberfläche von den hartnäckigen Erdkrusten erfolgt meist auf mechanischem Wege, mit Schleifen, Sandstrahlen und Skalpell, vor dem Bad, was oft nicht ohne Beschädigung der virginen Oberflächenbeschaffenheit vorsichgeht.

Zufall oder Notwendigkeit? Chemisch liegt es nahe, eine Reduktion mit Wasserstoff zu versuchen, der Reaktivität wegen besser noch mit aktivierten Wasserstoffkerne, sprich Plasma. Die Reduktion mit reinem molekularem Wasserstoff bei erhöhtem Druck und Temperatur brachte zwar einen gewissen Erfolg<sup>3,5-11</sup>, hatte aber wegen den deutlichen thermodynamischen Nachteilen gegenüber dem entsprechenden Plasma wenig Chance; dazu kam die nicht zu unterschätzende Explosionsgefahr. Die an der Universität Zürich in enger Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Landesmuseum zwischen 1985 und 1988 gemachten Versuche<sup>11-24</sup>, verhalten der *Methode der Behandlung von stark korrodierten Metallobjekten in einem radiofrequenzangeregten Wasserstoff-Niederdruckplasma* zum Durchbruch. Seit 1990 wird diese Methode am Schweizerischen Landesmuseum mit grossem Erfolg eingesetzt<sup>23-29</sup>, wenn auch noch viele Fragezeichen zu setzen sind. Die Praxis an Tausenden von Objekten hat gezeigt, dass bei einer möglichst tiefen Behandlungstemperatur die Oxidschichten nur partiell, d. h. nur bis zum Magnetit reduziert werden sollten, um die Bildung von pyrogenem Eisen zu verhindern, und um die originale, eventuell bearbeitete Metalloberfläche strukturell nicht zu verändern oder gar zu zerstören<sup>29</sup>. Andererseits weiss man, dass die Chloridentfernung im Plasma umso vollständiger ist, je länger und je heisser man behandelt, d. h. je stärker man reduziert<sup>11</sup>. Die Freilegung der Objekte von den stark gelockerten Krusten erfolgt nach einer Erstbehandlung im Wasserstoffplasma und erfordert im Gegensatz zu allen anderen Methoden wenig mechanische Eingrif-

fe. Die reduzierte Rost- und Kalkkruste kann im Idealfall Schicht für Schicht abgetragen werden, intermitierend zwischen 6stündigen Plasmabehandlungen. Die gesuchte originale Oberfläche kann so rasch und ohne zerstörende physikalische Einwirkung wieder gefunden werden. Die Behandlungsdauer ist kurz, und bis zu 30 Objekte einer Fundserie können parallel reduziert werden.

Die behandelten musealen Objekte weisen aber trotz der Behandlungszeit von sechs Stunden oder mehr bei einer Temperatur von ca. 200 Grad Celsius immer noch einen wesentlichen Chloridanteil auf, inhomogen verteilt in den kernnahen Metall-Oxid-Zwischenschichten<sup>28</sup>. Die Kinetik der Chloridauswaschung wird durch die partielle Reduktion der entsprechenden Oxidschichten im Wasserstoffplasma beschleunigt<sup>12,17,28</sup>; Voraussetzung scheint eine Phasenumwandlung des Akaganeits in Hämatit oder die vollständige, aber unerwünschte Reduktion der Oxide bis zum Eisen zu sein<sup>11,17,25</sup>. Es ist daher möglich, den Chloridanteil durch nachträgliches Auswaschen mit Wasser oder basischer Sulfitlösung innerhalb von wenigen Tagen auf circa 10% des ursprünglichen Gehaltes zu reduzieren; eine entsprechende Auswaschung der rostkatalytischen Chloridanteile vor der Plasmareduktion dauert, wie oben erwähnt, Monate.

In der ganzen Problematik der chlorinduzierten, chloridkatalysierten Eisenkorrosion scheint die Akaganeitphase eine aussergewöhnliche Rolle zu spielen<sup>25</sup>: diese spezielle Oxidphase kann ohne Chlorid nicht existieren, besitzt eine enorme, adsorptionsbereite Oberfläche und wirkt mit ihrer Hollanditstruktur wie ein Schwamm, der je nach äusseren Umständen das chemisch gebundene Chlorid aufnehmen oder abgeben kann. Die katalytische Wirkung von Chlorid selbst auf die Oxidation des Eisens, im Zusammenwirken mit Sauerstoff und Wasser ist genügend bekannt. Die Akaganeitphase kann basisch hydrolysiert und der darin enthaltene Chloridanteil ausgewaschen werden. Da man sowohl die Thermodynamik, wie die Kinetik der meisten der betreffenden Reaktionen kennt oder zumindest abschätzen kann, scheint es sich, der experimentell ermittelten, sehr langsamen Reaktionen wegen, sowohl bei der Auswaschung der Chloride, wie auch bei der Reaktion letzterer mit Wasserstoffradikalen zu Chlorwasserstoff um *diffusionskontrollierte* Prozesse zu handeln. Dasselbe gilt auch für die Reduktion der Oxide. Bei der Auswaschung der Chloride spielt dabei auch die Oberflächenspannung der entsprechenden Waschlösung und damit das Eindringen in die kapillaren Oxidräume eine wesentliche Rolle; bei der Reduktion der Eisenoxide und der Bildung von Salzsäure mit Wasserstoffradikalen hemmt deren kleiner Partialdruck und die rasche Rekombinationsfä-

higkeit das Eindringen der nackten H-Atome in die tieferen kernnahen Oxidschichten.

In diesem Zusammenhang stellen sich Fragen über das Verhalten der einzelnen chemischen Ausgangsprodukte, die Eisenoxide in den verschiedenen Oxidationsstufen, die Eisenchloride und Eisenoxidchloride sowie die Salze im Plasma. Was für Antworten gibt uns die Theorie über das Verhalten dieser möglichen Komponenten im Wasserstoffplasma bei bekannten physikalischen Randbedingungen von induktiver Temperatur, Druck und fester Radiofrequenz mit fixer Energievorgabe? Wie gross ist die Plasmaausbeute?

Kann eine Aussage betreffend der Wasserstoff- oder Wasserstoffplasmadiffusion in die Rostschichten oder sogar ins Metall gemacht werden?

Kann aus den grossen Datenmengen der letzten Jahre von Chloridauswaschungen bei Objekten jeder Grösse und Beschaffenheit mit Sulfitlösung oder Wasser eine kinetisch relevante Aussage gemacht werden? Können durch Modellierung der Daten mit einem einfachen Diffusionsansatz empirische Kinetikkonstanten errechnet werden, die Einblick in diese Prozesse vermitteln?

Was sind die genauen Oberflächentemperaturen während der Behandlung? Wie gross sind die betreffenden Partialdrücke der Gas- und Plasmakomponenten bei der Einstrahlung von verschieden starker Energie?

Einige dieser Fragen sollten im Laufe der nächsten Forschungsperiode beantwortet werden können, so dass das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Parameter durchsichtiger wird und möglichst schnell von der heuristischen experimentellen Phase weg in die Kenntnisphase hinüber gewechselt werden kann. Die Sektionen Forschung und Entwicklung und Archäologie machen dazu gemeinsam grosse Anstrengungen.

Nik Oswald / SFE

#### Anmerkungen

1. North N. A. and Pearson C., *Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron*, ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice 1975, 13(3) 1, 1975.
2. North N. A. and Pearson C., *Thermal decomposition of FeOCl and marine cast Iron corrosion products*, Stud. Conserv., 22, 146, 1977.
3. North N. A. and Pearson C., *Method for treating marine iron*, ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb 1978, 23(3),1, 1978.
4. Rinuy Anne et Schweizer François, *Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures*, Stud. Conserv., 26, 29, 1981.
5. Daniels V. D., Pascoe M. W. and Holland L., *Plasma reactions in the conservation of antiquities*, ICOM Committee, 5th Triennial Meeting, Zagreb 1978, 23(1), 1, 1978.
6. Daniels V. D., Holland L. and Pascoe M. W., *Gas plasma reactions for the conservation of antiquities*, Stud. Conserv., 24, 85, 1979.
7. Tylecote R. F. and Black J. W. B., *The effect of Hydrogen reduction on the properties of Ferrous Materials.*, *ibid.*, 25, 87, 1980.
8. Daniels V. D., *Plasma reduction of silver tarnish on daguerrotypes*, *ibid.* 26, 45, 1981.
9. Barger Susanne M., Krishnaswamy S. V. and Messier R., J. Amer. Inst. Conserv., 22, 13, 1982.
10. Koch M. S. und Sjogren A., *Behandlung von Daguerrotypen mit Wasserstoffplasma*, Maltechnik Restauro, 90(4), 58 (1984).
11. Patscheider Jörg, *Anwendung von Wasserstoff-Niederdruckentladungen zur Konservierung von Fundgegenständen aus Eisen*, Diplomarbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich 1984.
12. Veprek S., Patscheider J. and Elmer J. Th., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Plasma Chem. Plasma Process, 5(2), 201, 1985.
13. Veprek S. und Elmer J. Th., *Eine neue Methode für die Eisenkonservierung*, Z. Schweiz. Archäol. Kunstgeschichte, 42, 61, 1985.
14. Veprek S. und Elmer J. Th., *Anwendung einer neuen plasmachemischen Methode zur Freilegung und Konservierung einer Handfeuerwaffe aus der Burgruine Freenstein*, *ibid.*, 43, 247, 1986.
15. Patscheider J. and Veprek S., *Application of low-pressure Hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts*, Stud. Conserv., 31, 29, 1986.
16. Elmer J. Th. und Veprek S., *Plasmachemische Eisenkonservierung*, Arbeitsblätter für Restauratoren, 1, 213, 1986.
17. Veprek S., Elmer J. Th., Eckmann Ch. und Jurcik-Rajman M., *Restoration and Conservation of Archeological Artifacts by Means of a New Plasma-Chemical Method*, J. Electrochem. Soc., 134, 2398, 1987.
18. Roidl E., Brunnert S., und Poschenrieder W., *Plasmachemische Reinigung*, Magazin Labor 2000, 128, 1987.
19. Milch I., *Silberputzen auf plasmachemischem Wege*, MPG- Spiegel 3, 20, 1987.
20. Michel M. H., *Les mécanismes physico-chimiques dans les enceintes à plasma d'hydrogène*, ICOM-France, S.F.I.I.C., Section Métal, 2<sup>ème</sup> rencontre, Vienne, 1987.
21. Eckmann C., Elmer J. Th. und Veprek S., *Die Restaurierung und Konservierung von archäologischen Objekten aus Metall in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma*, Arbeitsblätter für Restauratoren, 1, 225, 1988.
22. Veprek S., Eckmann C. and Elmer J. Th., *Recent Process in the Restoration of Archeological Metallic Artifacts by Means of Low-Pressure Plasma Treatment*, Plasma Chem. Plasma Proc., 8 (4), 445, 1988.
23. Veprek S. und Elmer J. Th., *Ein Durchbruch bei der Restaurierung metallischer Fundobjekte*, Archäologie der Schweiz, 1988.
24. Veprek S., Eckmann C. und Müller F., *Die Plasmabehandlung: Eine neue Restaurierungsmethode archäologischer Metallfunde*, Archäologie der Schweiz, 11(3), 136, 1988.
25. Oswald N., *Konservierung von Bodenfunden aus Eisen und organischem Material – eine Projektarbeit des Schweiz. Nationalfonds*, VII Intern. Restorer Seminar, Veszprém 1989, 27, 1989.
26. Oswald N., *Traitement au plasma: intérêts et limites dans l'étude technique des objets métalliques*, ICOM-France S.F.I.I.C., Section Métal, 4<sup>ème</sup> rencontre, Guiry-en-Vexin 1989, 25, 1989.
27. Dussère F., Bühler B. et Oswald N., *Le plasma hydrogène à basse pression: nouveaux résultats pour la restauration et la conservation d'objets archéologiques*, ICOM-France, S.F.I.I.C., Section Métal, 5<sup>ème</sup> rencontre, Université de Paris I, Panthéon-Sorbonne 1991, 1, 1991.
28. Dussère F., *Le plasma hydrogène à basse pression: Etude critique d'une nouvelle méthode de nettoyage et de stabilisation des objets archéologiques ferreux*, Mémoire de Maîtrise des Sciences et Techniques, Université de Paris I Panthéon-Sorbonne 1991.
29. Nirmaier P., *What are hydrogen and plasma reduction? Describe these techniques and objectives in detail. How are these techniques used today in conservation of archaeological metals?* C 345 Conservation of metallic artifacts, London 1991.

