

# Auf der Suche nach der verlorenen Oberfläche : 10 Jahre aktiver Wasserstoff

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

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht / Schweizerisches Landesmuseum Zürich**

Band (Jahr): **104 (1995)**

PDF erstellt am: **25.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-395369>

## **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.

## Berichte

### Auf der Suche nach der verlorenen Oberfläche – 10 Jahre aktiver Wasserstoff

#### *Zusammenfassung*

Die Restaurierung von archäologischen Metallobjekten mit Hilfe der Wasserstoffplasma-Methode hilft in der jetzigen, in Zürich angewandten Behandlungsart bezüglich Gasgemisch, Temperatur und Dauer vor allem der schnellen restauratorischen Freilegung der originalen Oberfläche. Der zerstörerische mechanische Eingriff durch Schleifen und Sandstrahlen kann minimiert werden. Eine konservierende Wirkung kann der Methode aber in dieser Anwendungsart nur bedingt und mit Vorbehalten zugesprochen werden. Eine vollständige Chloridentfernung erfordert höhere Behandlungstemperaturen und eine längere Behandlungsdauer, was eine Destabilisierung durch die völlige Reduktion der Oxidphasen bis zum Eisen zur Folge hätte. Eine kurze nachträgliche Auswaschung der solubilisierten Chloride ist möglich. Die Suche nach noch besseren Bedingungen bezüglich Objektstabilität und Oberflächen-Passivierung sind im Gange.

#### *Einleitung*

Die Restauratoren sind wankelmütig – sowohl ihrer Begeisterung wie auch ihrer Ablehnung sind keine Grenzen gesetzt. In den letzten zehn Jahren der Arbeit mit aktivem Wasserstoff wurden euphorische Anfangserfolge abgelöst durch gedämpfte Begeisterung, die, mit verhaltener bis vehementer Kritik, über eine Phase der nüchternen Abschätzung des Machbaren in eine Einschätzung der Methode als *praktikables und nützlich einzusetzendes Instrumentarium* endete. Wer waren die Protagonisten dieser Entwicklung? Was ist machbar, wie geht es weiter?

Letztlich entscheidet das *restaurierte* Objekt über Gut und Böse: Freigelegt und restauriert mit Hilfe der Wasserstoffplasma-Behandlung, gestärkt im Aralditkorsett, erfüllt es meist die wissenschaftlichen Ansprüche der Archäologen, sowie auch die Erbauungslust der Museumsbesucher – wie lange?

Wie geht es dem behüteten Objekt nach fünf Jahren, ausgestellt im feuchtwarmen Klima einer hellbeleuchteten Vitrine oder gelagert in einer muffigen Sammlung neben gedunsenem Nassholz? Leidet der geduldige Patient nur an flugrostigen trockenen Flechten oder machen sich beim Krankheitsbild schon wässrige goldgelbe Pusteln und akute Desintegrationserscheinungen be-

merkbar? Was wird ihm verschrieben? Wird ihm ein verjüngendes Lifting mit therapeutischer Wasserstoffbehandlung oder ein warmes sulfitisches Tauchbad zur Entfernung der noch vorhandenen virulenten Chloride empfohlen? Muss ihm gar eine klebrig dickflüssige Aralditinfusion gesteckt werden?

Was erwarten wir von einer guten Restaurierungsmethode? Eine wundersame Transformation des archäologischen, 4'000 Jahre alten Objektes in seinen ursprünglichen Zustand, eine Wiedergeburt der metallenen Lebenssubstanz, die sich meist fast schon restlos in eine fragile Oxidseele verwandelt hat, oder sind wir zufrieden mit einer möglichst getreuen Wiederherstellung der originalen Oberfläche? Genügen uns Röntgenaufnahmen und dreidimensionale Tomographien der mit Gold und Silber bearbeiteten und zisellierten Innereien eines unförmigen Objektklumpens?

Wollen wir eine stabile sandgestrahlte Oberflächenform nach Intuition und Vorstellung des Restaurators oder eine originale, aber labile Oberfläche, deren brüchiges Metallgerippe gestärkt werden muss? Der Autor sucht eine möglichst offene Diskussion.

#### *Die Entwicklung der Plasmamethode*

Die Geschichte der Behandlung von musealen Metallobjekten im Wasserstoffplasma kann nicht losgelöst von den anderen Reinigungs- und Entsalzungsmethoden der Metallgegenstände erzählt werden. Die Ursachenforschung der Korrosionsphänomene und der Zusammenhang zwischen der Korrosionsanfälligkeit und dem Gehalt an Salzen, insbesondere der Chloride, wurde schon Ende des letzten Jahrhunderts, 1887 von *Hartwick*<sup>1</sup> und 1905 von *Rathgen*<sup>2</sup>, erkannt und beschrieben. Schon zu dieser Zeit versuchte man diese korrosionsfördernden Salze, welche vor allem in maritimen Metallfunden anzutreffen sind, loszuwerden. Neben vielen möglichen Verfahren der Entsalzung, wie der völligen mechanischen oder thermischen Entfernung der Korrosionsschicht bis zum blanken Eisenkern, dem Ausglühen des Objektes an der Luft<sup>3</sup>, dem Auswaschen mit destilliertem oder deionisiertem Wasser<sup>4</sup> und den verschiedenen gut dokumentierten und erforschten elektrolytischen Verfahren<sup>5-7</sup>, hat sich die Auswaschung mit Alkalisulfidlösung, 1975 von den beiden australischen Forschern *North* and *C. Pearson*<sup>8-9</sup> eingeführt, bewährt. Dieses praktikable Verfahren hat sich dank den hervorragenden Arbeiten von *Schweizer* und *Rinuy*<sup>11-13</sup> in den Restaurierungslabors,

trotz Fehlinterpretationen bezüglich der Reduktion der vorhandenen Eisenoxide<sup>10</sup>, durchgesetzt. Die Methode ist zwar zeitintensiv, führt aber zu guten Ergebnissen. Natürlich gab es auch ab und zu Tüftler wie *Gilbert* und *Seeley*<sup>14</sup>, die den Restauratoren die Extraktion der Chloride mit flüssigem Ammoniak zumuteten, oder *Ducan*<sup>15</sup> vom Britischen Museum, der mit Ethylenoxid die Chloride zu flüchtigem Ethylenchlorhydrin (!) umwandelte. Eine gute Zusammenfassung über die bis 1981 gängigen Verfahren gibt der Überblick von *Erstfeld* und *Bleck*<sup>16</sup>.

In den frühen achtziger Jahren versuchten einige wissenschaftliche Grössen wie *Turgoose*<sup>17-19</sup>, *North*<sup>20</sup>, *Knight*<sup>21</sup>, *Gilbert* und *Seeley*<sup>22</sup>, *Argo*<sup>23</sup> die komplizierte Sachlage der verschiedenen Eisenoxyd-Phasen mit gut fundierten theoretischen Abhandlungen zu entwirren, bissen sich aber immer wieder an den realen Gegebenheiten der archäologischen Gegenstände die Zähne aus. Der Autor teilt die Entwicklung der Plasmamethode in Phasen ein:

### 1. Die explosive Phase (molekulare Phase)

Früh schon, nämlich 1917, hat *Rosenberg*<sup>3</sup> die Idee einer thermischen Reaktion in der atmosphärischen Gasphase wieder aufgenommen, um damit die in den zerklüfteten Spalten der archäologischen Objekte haftenden Chloride in flüchtige Verbindungen umzuwandeln und diese so in der Gasphase zu entfernen. *Hartwick*<sup>1</sup> experimentierte schon 1887 mit Wasserstoff bei 500°C und erhoffte sich dabei eine Reduktion der Oberflächen-Oxide und die Verflüchtigung der Chloride<sup>2</sup>. Diesen Gedanken nahmen der Schwede *Arrhenius* und seine Mitarbeiter<sup>24</sup> 1973 wieder auf und erhitzen rostige maritime Eisenobjekte im Wasserstoffstrom bei 900°C, was zwar zum gewünschten Erfolg verhalf, aber nicht gerade ungefährlich war. Auch andere Forscher wie *North* und *Pearson*<sup>25</sup> experimentierten in den frühen siebziger Jahren ebenfalls mehr oder minder erfolgreich in dieser explosiven Umgebung und veröffentlichten zusammen mit *Owens*<sup>26</sup> die apparativen Voraussetzungen. *Barkman*<sup>27</sup> beschreibt 1977 die Restaurierung und Konservierung der Eisenteile der Wasa in einer Wasserstoffatmosphäre bei 650°C. Dabei wurde schon bald erkannt<sup>28-30</sup>, dass bei den angewandten sehr hohen Reaktionstemperaturen zwischen 500° und 900°C zwar eine stabilisierende Wirkung des behandelten Objektes durch die Bildung und Entfernung von flüchtigem Chlorwasserstoff erzielt wurde, aber gleichzeitig ein Verlust der metallurgischen Struktur, vor allem an der originalen Oberfläche, und insbesondere auch eine Kohlenstoffverarmung sowie die Bildung von Zementit, in Kauf genommen werden musste. Dies betrachteten die meisten Archäologen als nicht tolerierbar.

Die gesuchte originale Oberfläche ging dadurch meist verloren. Um der Gefahr einer möglichen Explosion und einer thermischen Zerstörung der Objekte zu vermindern, arbeitete 1980 *Andersen*<sup>31</sup> bei ca. 700°C mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff. Eine erste genaue Beschreibung einer praktikablen Apparatur zur Behandlung von archäologischen Eisensunden mit molekularem Wasserstoff bei hoher Temperatur und Normaldruck machten *Barker et al.*<sup>32-33</sup> 1982 in Portsmouth und verbesserten ihre Version im Jahre 1985.

### 2. Die euphorische Phase

#### a) Das Silber

Das britische Trio *Daniels/Holland/Pascoe*<sup>34-36</sup> veröffentlichte 1978 erstmals eine Arbeit über den Einsatz eines Wasserstoffplasmas zur Reinigung der hochempfindlichen Daguerreotypen. 1984 beschrieb ein dänisches Team *Koch/Sjögren*<sup>37-38</sup> ebenfalls eine Apparatur zur Reinigung der selben Objekttypen. Beide Teams arbeiteten mit einer ähnlichen Versuchsanordnung, welche das Plasma durch Anlegen einer hohen Gleichspannung in Wasserstoffgas bei niederem Druck erzeugten. 1986 reinigten auch die deutschen Restauratoren *Roidl/Poschenrieder/Brunner*<sup>39-40</sup> erfolgreich drei bedeutende Silberskulpturen mit dieser Methode. *Milch*<sup>41</sup> beschreibt 1987 ebenfalls diese Art des Silberputzens.

#### b) Das Eisen und Buntmetalle

Im Mai 1984 beendete *Patscheider*<sup>42</sup> an der Universität Zürich erfolgreich seine Diplomarbeit mit dem Titel «Anwendung von Wasserstoff-Niederdruckentladungen zur Konservierung von Eisensunden». Der grosse Vorteil dieser Methode war die thermodynamisch bessere chemische Reaktion des atomaren Wasserstoffs, d. h. die kleinere Reaktionsenthalpie gegenüber seiner molekularen Form. Dies ermöglichte ein Arbeiten bei wesentlich tieferen Temperaturen und bei niederem Druck. Die Gefährlichkeit des Hantierens mit Wasserstoff war dadurch gebannt. Der Initiator dieser wissenschaftlichen Untersuchung war *Veprék*<sup>43</sup>. Diese Arbeit bildete den Anfang einer äusserst fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen dem Schweizerischen Landesmuseum, namentlich dem engagierten Restaurator *Elmer* und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich. Zahlreiche Publikationen dieser Teamarbeit *Veprék, Patscheider* und *Elmer*<sup>44-52</sup> zwischen 1983 und 1990 belegen eine Auseinandersetzung mit dieser Methode, die es erstmals erlaubte, Massenrestaurierungen und Konservierungen mit gutem Erfolg durchzuführen.

Zürich ist nicht der einzige Ort, wo mit dieser Art der Anlage gearbeitet wird: so experimentieren und restau-

rieren *Veprék* und seine Mitarbeiter weiterhin an der Technischen Universität in München, *Blumer* und *Scharff* am Landesdenkmalamt in Schwäbisch Gmünd, *Eckmann* am Römisch-Germanischen Zentralmuseum in Mainz und *Fillippakis* am griechischen National Centre for Science Research «Demokritos» in Athen auf dieser Basis.

Natürlich beschäftigten sich zu dieser Zeit auch andere Institute mit der Restaurierung und Konservierung im Wasserstoffplasma; namentlich an der *Ecole des Mines* in Nancy, am *Musée de l'Histoire du Fer* in Jarville-la-Malgrange, am *Laboratoire Arc'Antic* in Nantes und an der *Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masarykovy Universität* in Brno in der Tschechischen Republik. Diese Institute induzieren aber meistens das Wasserstoffplasma nicht mit einer kapazitiven Ankopplung mittels eines Hochfrequenzgenerators wie in Zürich, sondern verwenden Hochspannung für die Glimmentladung. Dies ist mit gewissen Nachteilen verbunden, die an dieser Stelle nicht diskutiert werden sollen.

### 3. Die Akaganeit-Phase (Chlorid-Phase)

1989 wurde die Anlage der Universität Zürich dem Schweizerischen Landesmuseum übergeben, wo der Schreiber zusammen mit *Elmer* die Methode verfeinerte. Im wesentlichen wurden die Behandlungszeit verkürzt und die Temperatur nochmals herabgesetzt. Langzeitstudien an konservierten Metallobjekten zeigten, dass die erhoffte Chloridentfernung nur teilweise und in viel geringerem Masse stattfindet, als vormalig angenommen wurde. Ebenfalls stellte man in einigen Fällen eine gewisse Destabilisierung des behandelten Eisenfundes fest. Die Objekte blühten nach längerer Lagerung teilweise wieder aus. *Oswald* und *Dussère*<sup>53-58</sup> sowie *Schätti*<sup>59</sup> nahmen deshalb in den darauffolgenden Jahren den Zusammenhang zwischen der Korrosionsanfälligkeit und dem Chloridgehalt nochmals unter die Lupe, namentlich wurde die chloridhaltige Oxidhydroxidphase *Akaganeit* einer speziellen Prüfung unterworfen.

In dieser Zeit untersuchte auch *Arnould-Pernot*<sup>60-61</sup> in ihrer Dissertation eingehend die Wirkung des Wasserstoffplasmas sowohl auf die verschiedenen halbsynthetischen Eisenoxidphasen, als auch auf Oberflächen von originalen archäologischen Objekten. Aus diesen Ergebnissen ist eindeutig zu sehen, dass nur bei relativ hohen Temperaturen zwischen 300° und 500°C und bei einer Behandlungszeit von mehreren Tagen mit einer quantitativen Chloridentfernung bis zu einer Schichttiefe von 500 Microns gerechnet werden kann. Dies steht im Gegensatz zu den aus Stabilitätsgründen erniedrigten

Behandlungsparametern von Zürich. Insbesondere untersuchte *Arnould-Pernot* auch die Phasenänderung des Akaganeits (über den Hämatit) zum Magnetit in einer thermischen Behandlung, dies mit und ohne Einfluss des Wasserstoffplasmas. Dabei wurde auch die Chloridentfernung überprüft und festgestellt, dass diese nur über die Gasphase, nicht aber über ein nachträgliches Auswaschen des thermisch behandelten Akaganeits stattfindet. Hier steht immer noch die Frage offen, in welcher chemischen Form sich das wasserunlösliche Chlorid nach einer rein thermisch-induzierten Phasenumwandlung des Akaganeit zu Hämatit befindet.

### 4. Die «Realo-Phase»

Einige Restauratoren und Archäologen, die sich eingehend mit dieser Methode vor allem aus restauratorischer Sicht auseinandersetzen, machten in ihren Arbeiten kritisch auf mögliche Schäden an den behandelten Objekten und auf erneutes Ausblühen der plasmabehandelten Objekte aufmerksam<sup>62-64</sup>. Namentlich *Beaudoin*<sup>65-67</sup> kritisiert fundiert in ihrer Arbeit die Plasmabehandlung und macht gezielt auf ihre Mängel aufmerksam. Das Team des Schweizerischen Landesmuseums ist seit jeher daran interessiert, die Methode zu verbessern. Insbesondere wurde aber seit eineinhalb Jahren die Behandlungsmethode den neuen Erkenntnissen angepasst und verbessert. Die Behandlungsparameter werden dauernd optimiert, um allfällige und mögliche Schäden auszuschliessen.

### Schlussfolgerungen

Heutiger Stand des Wissens:

Die Wirkung der Plasmabehandlung, d. h. die Teilreduzierung der Metalloxide, bei den Eisenoxiden bis zum Magnetit, ermöglicht eine sehr *gute und schnelle Freilegung* der Objekte bis zur originalen Oberfläche. Die Behandlung muss objektbezogen und objektspezifisch erfolgen.

Die Behandlung ist im Gegensatz zur Alkalisulfidmethode kurz, und es können viele ähnliche Objekte miteinander behandelt werden.

Die Verflüchtigung der Chloride findet nur in den äusseren Rostschichten des Objektes statt. Eine tiefwirkende Chloridentfernung bis zu den Schichten zwischen Eisenkern und Rostphasen ist bei den in Zürich angewandten Behandlungszeiten und Behandlungstemperaturen *nicht* möglich. Hingegen werden die chloridhaltigen Phasen durch die gleichzeitige reduktive und thermische Behandlung wasserlöslich gemacht, und können so nachträglich schnell und gut ausgewaschen werden. Ein repetitives Vorgehen ist zu prüfen.

Das Metallobjekt wird während der Plasmabehandlung *destabilisiert*, da auch die möglichen Oxidphasen unter der originalen Oberfläche reduziert werden können. Das Objekt wird spröde. Der Grad der Destabilisation hängt im wesentlichen von der Behandlungsdauer und der Behandlungstemperatur ab. Insbesondere muss die originale Oberfläche nach einer Plasmabehandlung mit einer Wachsschicht vor Feuchtigkeit geschützt werden, wird es nicht in einem exakt klimatisierten Raum aufbewahrt.

Die Behandlungstemperatur, d. h. die Temperatur auf der Objektoberfläche kann bis jetzt noch nicht genau bestimmt werden. Die mit einem Quecksilberthermometer gemessene Behandlungstemperatur kann aber heute durch apparative Massnahmen wesentlich tiefer (max. 200°C) gehalten werden als früher.

Die rein thermische Wirkung auf die Korrosionsprodukte kann bis jetzt nicht exakt von der chemischen Wirkung des Wasserstoffplasmas getrennt werden.

Die Passivierung der Oberfläche mit Methan (Cementit) oder mit Stickstoff (Nitrid) bedarf noch weiterer Abklärungen.

Nik Oswald / SFE

#### Literatur

1. C. Hartwick, 'Zur Konservierung von Eisenaltertümern', Chemiker Zeitung 11 (1887) 605.
2. F. Rathgen, 'The preservation of Antiquities', Cambridge University Press, London (1905)
3. G. A. Rosenberg, 'Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures, et leur conservation', Copenhagen (1917).
4. H. J. Appel, 'Elektronische Steuerung einer chemischen Anlage', Archaeo-Physika 1 (1965) 123-174.
5. M. Kenttämää, 'Das elektrolytische Reinigungsverfahren bei der Konservierung von im Boden gefundenen Metallgegenständen', Finska Fornminnesföreningens Tidskrift 42 (1938) 3-30.
6. R. Bercé, 'Die Metallkonservierung im Lichte der Korrosionsbekämpfung', Archaeologia Austriaca 18 (1955) 1-15.
7. R. Wibr, 'Elektrolytische Metallentsalzung', Arbeitsblätter für Restauratoren 5 (1972) 31-48.
8. N. A. North and C. Pearson, 'Alkaline sulfite reduction treatment of maritime iron', ICOM Committee for Conservation, Venedig (1975) 1-13.
9. N. A. North and C. Pearson, 'Washing methods for chloride removal from maritime iron artifacts', Studies in Conservation 23 (1978) 173-186.
10. M. R. Gilbert and N. J. Seeley, 'The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look', Studies in Conservation 27 (1982) 180-184.
11. A. Rinuy, 'Vergleichende Versuche zur Entsalzung von Eisenfunden', Arbeitsblätter für Restauratoren 1 (1979) 130-140.
12. A. Rinuy A. et F. Schweizer, 'Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures', Studies in Conservation 26 (1981) 29-41.
13. A. Rinuy und F. Schweizer, 'Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfidlösung', Arbeitsblätter für Restauratoren 1 (1982) 160-174.
14. M. R. Gilbert and N. J. Seeley Nigel, 'Liquid ammoniac as a solvent and reagent in conservation', Studies in Conservation 27 (1982) 38-44.
15. S. J. Ducan, 'Chloride removal from iron - new techniques', Conservation News 31 (1986) 21.
16. J. Erstfeld and R. D. Bleck, 'Zum Problem der Entsalzung metallener Fundobjekte', Restaurierung und Museumstechnik, ISSN 0232-2609, Weimar (1981) 23-61.
17. S. Turgoose, 'The Nature of surviving Iron Objects', Conservation of Iron, British Museum, Maritime Monographs and Reports 53 (1982) 1-7.
18. S. Turgoose, 'Post-Excavation changes in iron antiquities', Studies in Conservation 27 (1982) 97-101.
19. S. Turgoose, 'The corrosion of archaeological iron during burial and treatment', Studies in Conservation 30 (1985) 13-18.
20. N. A. North, 'Corrosion products on marine iron', Studies in Conservation 27 (1982) 75-83.
21. B. Knight, 'Why do some iron objects break up in store?', Conservation of Iron (R. W. Clarke and S. M. Blackshaw), National Maritime Museum, London (1982) 50-55.
22. M. R. Gilbert and N. J. Seeley Nigel, 'The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review', Studies in Conservation 26 (1981) 50-56.
23. J. Argo, 'On the nature of ferrous corrosion products on marine iron', Studies in Conservation 26 (1981) 42-44.
24. O. Arrhenius, L. Barkmann and E. Sjöstrand, 'Conservation of old rusty iron objects', Swedish Corrosion Institute, Bulletin 61 E (1973).
25. N. A. North and C. Pearson, 'Methods of treating Marine Iron', ICOM Committee for Conservation, 5<sup>th</sup> Triennial Meeting, Zagreb (1978).
26. N. A. North and M. Owens, 'Design and operation of a furnace for H<sub>2</sub>-reduction of marine iron', The International J. Nautical Archaeology and Underwater Exploration 10, 2 (1981) 95-100.
27. L. Barkman, 'Conservation of rusty iron objects by hydrogen reduction', Corrosion and Metal Artifacts (1977) 155 (NBS Special Publication 479, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1977).
28. R. F. Tylecote and J. W. B. Black, 'The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials', Studies in Conservation 25 (1980) 87-96.
29. N. A. North, M. Owens and C. Pearson, 'Thermal stability of cast and wrought marine iron', Studies in Conservation 21 (1976) 192-197.
30. E. Paterson, R. Swaffield and D. R. Clark, 'Thermal Decomposition of synthetic akaganéite (beta-FeOOH)', Thermochimica Acta 54 (1982) 201-211.
31. E. Andersen, 'Eine Methode zur Behandlung von stark verrostetem Eisen', Neue Museumskunde 23 2 (1980) 119-122.
32. B. D. Barker, K. Kendell and C. O'Shea, 'The hydrogen reduction process for the conservation of ferrous objects', Conservation of Iron, British Museum, Maritime Monographs and Reports 53 (1982) 23-27.
33. B. D. Barker, 'Conservation of ferrous archaeological artefacts', Industrial Corrosion, March (1985) 9-13.
34. V. D. Daniels, M. W. Pascoe and L. Holland, 'Plasma reactions in the conservation of antiquities', ICOM committee for conservation, 5<sup>th</sup> triennial meeting, Zagreb (1978).
35. V. D. Daniels, L. Holland and M. W. Pascoe, 'Gas plasma reactions for the conservation of antiquities', Studies in Conservation 24 (1979) 85-92.
36. V. D. Daniels, 'Plasma reduction of silver varnish on daguerreotypes', Studies in Conservation 26 (1981) 45-49.
37. M. S. Koch and A. Sjogren, 'Behandlung von Daguerreotypes', Maltechnik Restaura 90, 4 (1984) 58-64.



38. *A. Sjogren* and *V. F. Buchwald*, 'Hydrogen plasma reactions in a D.C. mode or the conservation of iron meteorites and antiquities', *Studies in Conservation* 36 (1991) 161-171.
39. *E. Roidl*, *St. Brunnert* and *W. P. Poschenrieder*, 'Plasmachemische Reinigung', *Magazin Labor* 2000 (1987) 128-136 (Max Planck-Institut für Plasmaphysik, Graching).
40. *S. Brunnert* und *W. Poschenrieder*, 'Die Glimmentladung in der Restaurierung', *Conservation of Metals, International Restorer Seminar, Veszprem, Hungary* (1989) 148-152.
41. *E. Milch*, 'Silberputzen auf plasmachemischem Wege', *MPG-Spiegel* 3 (1987) 20-21.
42. *J. Patscheider*, 'Anwendung von Wasserstoff-Niederdruckentladung zur Konservierung von Fundgegenständen aus Eisen', *Diplomarbeit, Universität Zürich* (1984).
43. *S. Vepřek*, 'Heterogeneous reactions in non-isothermal low-pressure plasmas: preparative aspects and applications', *Pure and Applied Chemistry* 48 (1976) 163-178.
44. *S. Vepřek* and *J. Th. Elmer*, 'Eine neue Methode für die Eisenkonservierung', *Zeitschrift für Schweiz. Archäologie u. Kunstgeschichte* 42 (1985) 61-63.
45. *S. Vepřek*, *J. Patscheider* and *J. Th. Elmer*, 'Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A new Area of Application of Plasma Chemistry', *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 5 (1985) 201-209.
46. *S. Vepřek* and *J. Th. Elmer*, 'Anwendung einer neuen plasmachemischen Methode zur Freilegung und Konservierung einer Handfeuerwaffe aus der Burgruine Freienstein', *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie u. Kunstgeschichte* 43 (1986) 247-250.
47. *J. Th. Elmer* and *S. Vepřek*, 'Plasmachemische Eisenkonservierung', *Arbeitsblätter für Restauratoren* 1 (1986) 213-216.
48. *J. Patscheider*, and *S. Vepřek*, 'Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artefacts', *Studies in Conservation* 31 (1986) 29-37.
49. *S. Vepřek*, *J. Th. Elmer*, *Ch. Eckmann* and *M. Jurcik-Rajman*, 'Restoration and conservation of archeological artifacts by means of a new plasma-chemical method', *J. Electrochem. Soc.* 134, 10 (1987) 2398-2405.
50. *Ch. Eckmann*, *J. Th. Elmer* und *S. Vepřek*, 'Die Restaurierung und Konservierung von archäologischen Objekten aus Metall in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma', *Arbeitsblätter für Restauratoren* 1 (1988) 225-241.
51. *S. Vepřek*, *Ch. Eckmann* and *J. Th. Elmer*, 'Recent Progress in the Restoration of Archeological Metallic Artifacts by means of low-Pressure Plasma Treatment', *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 8, 4 (1988) 445-466.
52. *S. Vepřek*, 'Die Behandlung archäologischer Objekte aus Metall in einem Niederdruckplasma', *Restaurio* 96, 2 (1990) 125-131.
53. *N. Oswald*, 'Konservierung von Bodenfunden aus Eisen und organischem Material' – eine Projektarbeit des Schweizerischen Nationalfonds, *Conservation of Metals, VII. International Restorer Seminar, Veszprem* (1989) 27-32.
54. *N. Oswald*, 'Traitement au Plasma: intérêts et limites dans l'étude technique des objets métalliques', *ICOM-France-Métaux, 4<sup>ème</sup> rencontre, Restauration, Analyses et Travail du Métal, Guiry-en-Vexin* (1989) 25-38.
55. *F. Dussère*, *B. Bühler* et *N. Oswald*, 'Le plasma hydrogène à basse pression: nouveaux résultats pour la restauration et la conservation d'objets archéologiques', *ICOM/ France-Métaux, 5<sup>ème</sup> rencontre Paris* (1991) 1-7.
56. *F. Dussère*, 'Le plasma hydrogène à basse pression. Etude critique d'une nouvelle méthode de nettoyage et de stabilisation des objets archéologiques ferreux', *Maîtrise des Sciences et Techniques de Conservation et Restauration des Biens Culturels, Université de Paris 1, Panthéon-Sorbonne* (1991).
57. *F. Dussère* et *N. Oswald*, 'Premières comparaisons entre le plasma hydrogène à basse pression et le sulfite alcalin pour l'élimination des chlorures dans les objets archéologiques ferreux', *Conservation et Restauration d'objets métalliques, ICOM-France, 6<sup>ème</sup> rencontre, Versailles* (1992) 8-20.
58. *N. Oswald* et *F. Dussère*, 'Traitement d'objets métalliques au plasma: derniers résultats', *Autour du fer, Musée Archéologique du Val d'Oise, Guiry-en-Vexin* (1992).
59. *K. Schätti*, 'Eisenobjekte in Wasserstoffplasma: Was geschieht mit dem Chloridanteil in der Akaganeit-Phase?', *Praktikumsarbeit, Okt. 1992, Technikum Winterthur Ingenieurschule*.
60. *P. Arnould-Pernot*, 'Traitement de déchloration des objets archéologiques ferreux par le plasma d'hydrogène', *Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole des Mines de Nancy, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Mai 1994*.
61. *P. Arnould-Pernot*, *C. Forrières*, *H. Michel* et *B. Weber*, 'Optimisation d'un traitement de déchloration d'objets ferreux par plasma d'hydrogène', *Studies in Conservation* 39 (1994) 232-240.
62. *M. Senn-Luder*, 'Objets en fer conservé par la méthode du plasma: l'exemple d'un complexe romain de Neftenbach', *Canton de Zürich, Suisse* (1994 - unpublished).
63. *P. Nirmair*, 'What are hydrogen and plasma reduction? Describe these techniques and objectives in detail. How are these techniques used today in conservation of archaeological metals?', *Course C 345, Conservation of metallic artifacts, Jan 1991, British Museum, London*.
64. *C. Benoit*, 'La conservation du fer avec la méthode de réduction au plasma à basse pression', *Rapport de stage, Nov. 1992, Musée cantonal d'archéologie de Neuchâtel*.
65. *A. Beaudoin*, 'La méthode de nettoyage et de stabilisation des objets métalliques par plasma d'hydrogène à basse pression, essai de bilan', *Mémoire de la Maîtrise de Sciences et Techniques de Conservation-Restauration des Biens Culturels, Université de Paris 1, Oct. 1994*.
66. *A. Beaudoin*, 'Procédure de dosage des chlorures dans le sulfite alcalin', *EDF Production Transport, Valectra, Nr. LI 5C 958* (1994).
67. *A. Beaudoin*, *P. O. Boll*, *W. Fasnacht* et *N. Oswald*, 'Les Conséquences du traitement au plasma d'hydrogène à basse pression sur la structure de trempe des aciers anciens (in press).

## Réflexions générales sur la conception d'exposition et la réalisation muséologique au Château de Prangins

Dans toute exposition historique, trois éléments doivent former un ensemble harmonieux: le récit proprement dit, les collections et le cadre architectural. Les trois éléments s'influencent mutuellement. Le récit s'efforcera de reprendre le rythme de l'architecture, de raconter l'histoire par l'objet et l'image. Interroger les collections permet à l'historien de découvrir le monde de la culture matérielle sous tous ses aspects, le quotidien et l'exceptionnel, les témoins du passé et l'oeuvre d'art. D'autre part le travail de l'historien permet des interprétations nouvelles des collections et leur réorientation. Enfin, même si l'architecture dicte le rythme de l'exposition, elle subit également des transformations pour pouvoir satisfaire aux exigences d'un musée.