Das Plasma in der Metallkonservierung : Möglichkeiten und Grenzen

Autor(en): **Schmidt-Ott, Katharina**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Die Sammlung / Schweizerisches Nationalmuseum = Les collections / Musée National Suisse = Le collezioni / Museo Nazionale Svizzero**

Band (Jahr): **- (2008-2009)**

PDF erstellt am: **30.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-382072

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Konservierung / Restaurierung. Conservation / Restauration. Conservazione / Restauro.

Das Plasma in der Metallkonservierung – Möglichkeiten und Grenzen

Archäologische und historische Objekte sind bedeutende Zeugen ihrer Zeit. Sie vermitteln uns die Geschichte vergangener Kulturen, die Grundlage für unsere heutigen Lebensformen ist. Objekte aus Metall unterliegen aber dem Zerfall. Je unedler das Metall ist, umso stärker korrodiert ein Objekt. Archäologische Metallfunde, die in der Erde ruhen, überdauern in der Regel eine Zeitspanne von 2000 Jahren mit vergleichsweise wenig Korrosion. Nach der Ausgrabung aber, bei Zutritt von Sauerstoff aus der Atmosphäre, können vor allem Eisenfunde nach nur wenigen Jahren durch Korrosion vollständig zerstört sein.

Nur eine fachgerechte Konservierung/Restaurierung kann den Zerfallsprozess aufhalten. Um eine Deutung der kulturgeschichtlichen Inhalte möglich zu machen, werden bei archäologischen Funden zudem oftmals die aussenliegenden, entstellenden Korrosionsschichten entfernt. Um diese Arbeit zu erleichtern wird die Plasmamethode für Eisenobjekte eingesetzt.

Dieselbe Methode kann auch für historische Silberobjekte angewendet werden, die durch die Einwirkung von Schadstoffen schwarz anlaufen bzw. korrodieren. Im Wasserstoffplasma ist es möglich, die Silberkorrosionsprodukte zu metallischem Silber zu reduzieren. Im Gegensatz zu einer mechanischen Reinigung besteht der Vorteil der Plasmareduktion darin, dass es zu keinerlei Beschädigung der Oberfläche kommt.

Die Verwendung von Gas-Plasmen in der Metallkonservierung ist seit 1979 bekannt, die Anwendung der Methode hat sich in den letzten Jahren jedoch stark verändert. Um optimale Behandlungsparameter für die Anwendung im musealen Bereich zu definieren und die Wirkung des Plasmas auf die verschiedensten Objektgruppen besser zu verstehen, wurde in Zusammenarbeit zwischen dem Schweizerischen Nationalmuseum, der Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart und der EMPA in Dübendorf und St. Gallen ein mehrjähriges Projekt durchgeführt. Inhalt dieser wissenschaftlichen Arbeit war die Anwendung der Plasmamethode in der Konservierung von Eisen-, Silber- und Bleiobjekten.

Ein Plasma ist ein gasförmiges Gemisch aus Ionen, Elektronen und elektrisch neutralen Atomen oder Molekülen. Die Elektronen sind ungebunden und bilden ein Elektronengas, das neben dem Ionengas und dem Gas der Neutralteilchen besteht. Die freien Ladungsträger im Plasma, Elektronen und Ionen, bestimmen ganz wesentlich die Eigenschaften eines Plasmas. Eine der auffälligsten Erscheinungen eines Plasmas ist das Leuchten. Es entsteht dadurch, dass durch unelastischen Elektronenstoss angeregte Atome relaxieren[1] |1|. Die Ionisierung wird erzeugt, indem Wasserstoffgas durch ein Hochfrequenzfeld angeregt wird. Denn zur Reduktion im Plasma ist atomarer Wasserstoff nötig. Der Ionisierungsgrad beträgt etwa 1%. Inhalt des Forschungsprojektes war es, die Möglichkeiten und Vorteile für die Hochfrequenz-Plasmaanwendung auszuloten, die dabei ablaufenden Prozesse möglichst gut zu verstehen und sie, wo nötig, mit anderen fundierten Konservierungsmethoden zu kombinieren. Es war das Ziel der Arbeiten, eine zuverlässige Methode zur langfristigen Erhaltung der Eisen- und Silberobjekte zu gewinnen.

Die Apparatur musste hierzu vorab mit verschiedenen technischen Zusätzen versehen werden. Erst die Möglichkeit, die Temperaturen von Objekten während der Plasmabehandlung direkt messen und alle Behandlungsparameter fortlaufend aufzeichnen zu können, bildete die Basis für die in dieser Arbeit vorgestellen Untersuchungen.

Im Bereich der Eisenkonservierung gab es zahlreiche offene Fragen. Die Eindringtiefe der Reduktion war nicht bekannt. Von zentralem Interesse war es auch zu erfahren, ob die Plasmabehandlung auch bei niedrigeren Temperaturen die Reduktion von Hämatit[2] zu Magnetit[3] bewirkte, und ob andere Eisenkorrosionsprodukte wie Goethit[4] und Akaganeit[5] ebenfalls reduziert werden können.

Neben der Anwendung für Eisenobjekte erschienen auch die Reinigung von Silberoberflächen und möglicherweise Bleiobjekten vielversprechend zu sein.

Für diese Anwendungsbereiche waren optimale Behandlungsparameter noch nicht bekannt.

Zusammenfassend liegen für archäologische Eisenobjekte, welche in der Regel von dicken und überaus harten Korrosionsschichten umgeben sind, die folgenden Ergebnisse vor:

Durch die mehrstündige Plasmabehandlung kommt es zu einer feinen Trennung zwischen der äusseren, oftmals dicken Korrosionsschicht und der so genannten originalen Oberfläche, welche bei der mechanischen Freilegung zum Vorschein kommt. Die Schichtentrennung kann man auf metallografischen Schliffen unter dem Rasterelektronenmikroskop sichtbar machen |3|. Ferner kann eine Reduktion in den oberflächennahen Bereichen einzelner Korrosionsprodukte bewiesen werden, z.B. wird Hämatit zu Magnetit reduziert. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie kann man eine solche Reduktion sichtbar machen |2|. Eine Reduktion verschiedener Eisenkorrosionsprodukte in den tiefer gelegenen Schichten ist jedoch nicht messbar. Die Freilegungserleichterung wird daher neu in einen direkten Zusammenhang mit der Einwirkung des Hochfrequenzstroms gebracht.

Die Eignung der Methode wurde weiterhin für historische Silberobjekte untersucht. Gegenstände aus Silber haben die Eigenschaft, durch Einwirkung von Schadstoffen, wie Schwefel- oder Chlorverbindungen, schwarz anzulaufen bzw. zu korrodieren |5|. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse wurde die Reinigungswirkung des Wasserstoffplasmas an Probeblechen dargestellt. Im reinen Wasserstoffplasma werden Silberkorrosionsschichten zu Silber reduziert |4 und 7|. Dabei entstehen keinerlei Verletzungen der empfindlichen Silberoberflächen. Die effiziente und doch schonende Entfernung von Anlaufschichten konnte ebenso an ausgesuchten historischen Silberobjekten aufgezeigt werden |6|

In Probemessungen an Bleikorrosionsschichten konnte eine Reduktion durch die Plasmabehandlung ebenfalls aufgezeigt werden. Die Tiefenwirkung ist aber wie bei der Behandlung von Eisen und Silber vergleichsweise gering.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die Plasmabehandlung im Hochfrequenzfeld sich als wichtiges Hilfsmittel bei der Konservierung/Restaurierung bewährt hat: Beim Eisen liefert die Kombination mit der Alkali-Sulfit-Entsalzung eine effiziente und verlässliche Konservierung der Eisenobjekte, beim Silber wird im Wasserstoffplasma die ursprüngliche Objektgrenzfläche wieder hergestellt, beim Blei können im speziellen Plasma-Gasgemisch Reduktion und Änderung der Oberflächentopografie erreicht werden.

1 *Eisenobjekte während der Plasmabehandlung im Rezipienten.* *Die Objekte liegen auf einem Glasgitter. Das helle Licht unmittelbar um die Objekte ist ein Indiz für die Präsenz atomaren Wasserstoffs.*

2 *Ramanspektren.* *Gemessen an einer Hämatitprobe, a-Fe2O3, Kurve I: Hämatitreferenzspektrum gemessen vor der Plasmabehandlung, Kurve II: vier Tage und III: 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Die Kurven II und III zeigen den Wechsel zum Magnetitspektrum. Der Übergang vom III-wertigen zum II/III-wertigen Eisen ist eine Reduktion. Ramanparameter: Laser 633 nm, für Kurven I bis III 33 µW Laserleistung im Fokus, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 s.*

3 *Querschliff eines Eisennagels.* *Die Probe wurde nach der Behandlung im Wasserstoffplasma entnommen. Die Trennung zwischen der äusseren Korrosionsschicht und der Objektoberfläche ist gut sichtbar. Die Spalte wird durch den Pfeil markiert.*

4 *Energiedispersive Röntgenanalyse* *einer Silbersulfidschicht vor der Plasmareduktion. Der Schwefelpeak (S) ist gut sichtbar.*

5 *Schützenpokal, vor der Plasmabehandlung.* *Die dunkle Sulfidkorrosion ist gut erkennbar.*

6 *Der Schützenpokal nach der Plasmabehandlung.* *Die dunkle Anlaufschicht wurde entfernt. Behandlungsparameter: 6 ln/h Wasserstoff, etwa 29 Pa, 1030 Watt und eine maximale Objekttemperatur von 85 °C.*

7 *Energiedispersive Röntgenanalyse* *derselben Schicht nach einer 5-minütigen Plasmareduktion. Der Schwefelanteil wurde entfernt und ist nicht mehr messbar.*

Die Detailergebnisse des Forschungsprojektes wurden 2009 publiziert:
Schmidt-Ott K.: Erhaltung von Kulturgütern. Das Plasma in der Metallkonservierung – Möglichkeiten und Grenzen, Collectio archæologica, Band 7
Chronos Verlag, Zurich (2009) 112 S. 110 Abb.,
ISBN 978-3-908025-78-8 and
ISBN 978-3-0340-0956-0

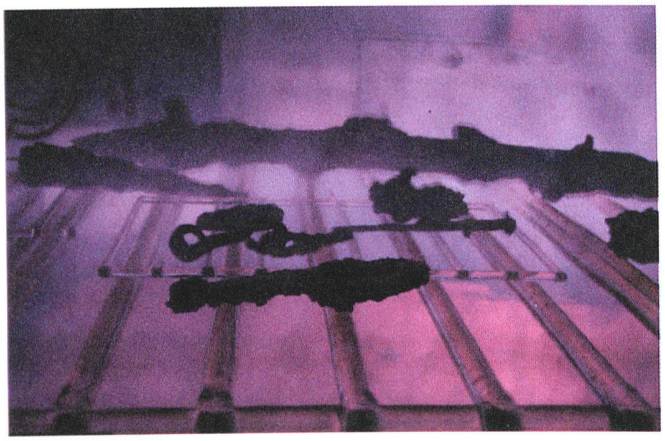
1 *Die angeregten Teilchen gehen durch Lichtaussendung in niedriger gelegene Anregungszustände oder den Grundzustand über.*

2 *Hämatit Fe2O3 (Eisen(III)-oxid)*

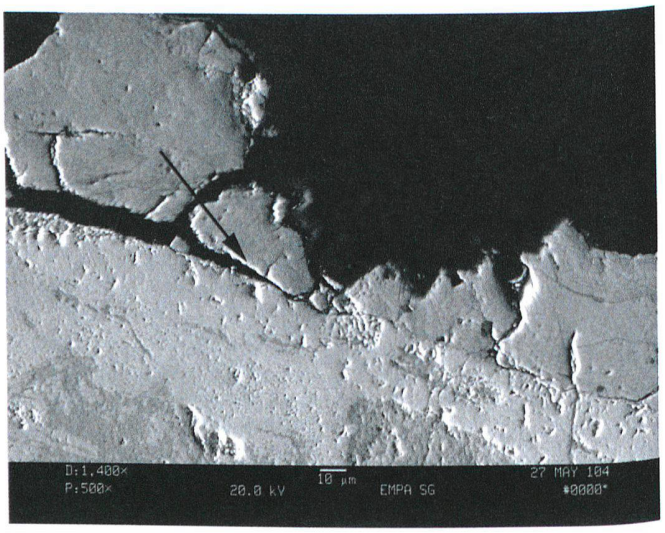
3 *Magnetit Fe3O4 (Eisen(II, III)-oxid)*

4 *Goethit a-FeOOH (Eisen(III)-oxihydroxid)*

5 *Akaganeit a-FeOOH (Eisen(III)-oxihydroxid)*



1

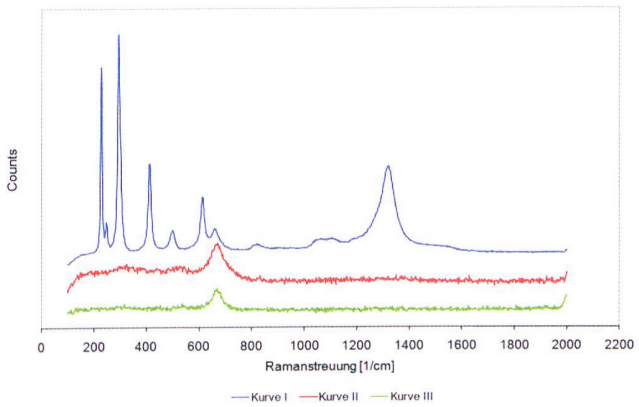

D:1,400×
P:500×
20.0 kV
10 µm
EMPA SG
27 MAY 104
#0000*

3

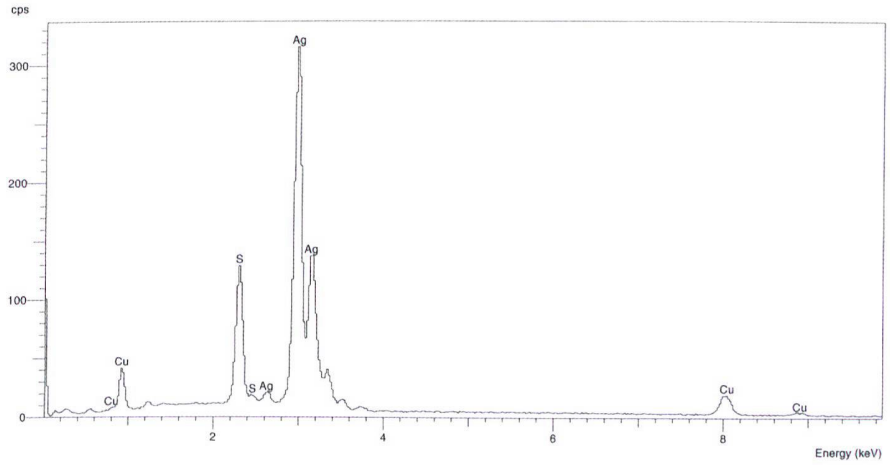
5

KANTONAL/SCHÜTZEN
1958 IN LENZBURG
JAHRHUNDERTFEIER

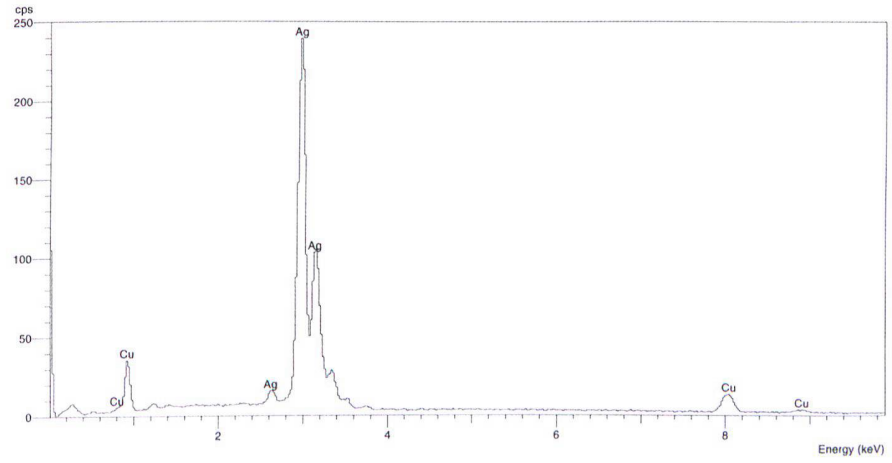
6


Counts
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
Ramanstreuung [1/cm]
Kurve I
Kurve II
Kurve III

2


cps
300
200
100
0
Ag
S
Ag
Cu
Cu
S
Ag
Cu
Cu
2
4
6
8
Energy (keV)

4


cps
250
200
150
100
50
0
Ag
Ag
Cu
Cu
Ag
Cu
Cu
2
4
6
8
Energy (keV)

7