Zeitschrift: Zeitschrift für schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte = Revue suisse d'art et d'archéologie = Rivista svizzera d'arte e d'archeologia = Journal of Swiss archeology and art history

Herausgeber: Schweizerisches Nationalmuseum

Band: 42 (1985)

Heft: 1: Conservation des biens culturels en Suisse = Erhaltung von Kulturgütern in der Schweiz

Artikel: Eine neue Methode für die Eisenkonservierung

Autor: Vepek, Stanislav / Elmer, Jörg Th.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-168612

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eine neue Methode für die Eisenkonservierung

von STANISLAV VEPŘEK und JÖRG TH. ELMER

Die Restaurierung und Konservierung von Fundobjekten aus Eisen wird, trotz zahlreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten[1], von den Fachleuten als ein bisher ungelöstes Problem betrachtet. Die Unzulänglichkeiten der bisherigen Methoden sind zweierlei Natur: Bei der Freilegung der ursprünglichen Oberfläche des Fundobjektes muss zunächst eine harte Kruste, bestehend aus einem Agglomerat von Bodenresten und Eisenoxiden entfernt werden. Dazu sind der Einsatz von entsprechenden Schleifmitteln (Carborundum, Diamant) sowie viel Erfahrung erforderlich. Die nächste Schwierigkeit liegt bei der Entfernung von Chloriden, die, aus dem Boden stammend, in der Grenzschicht zwischen dem Eisenkern und den Korrosionsprodukten eingelagert sind. Die Erfahrung lehrt, dass bereits eine geringe Konzentration von einigen 10 ppm Chloriden (bezogen auf das Gesamtgewicht des Objektes) ausreicht, um eine starke Nachkorrosion des Objektes an der Luft zu katalysieren[1]. Nach den heutigen Verfahren werden die Chloride entweder durch Auswaschen oder im Verlauf einer elektrolytischen Reduktion der Oxide entfernt. Die erste Methode ist sehr zeit- und arbeitsaufwendig, bei der zweiten werden sämtliche Oxidschichten abgebaut, wodurch wichtige Merkmale der ursprünglichen Oberfläche verloren gehen. Unsere bisherige Erfahrung zeigt, dass die neue, am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich entwickelte Methode diese Probleme weitgehend lösen kann.

Das Prinzip der neuen Methode

Die Objekte werden in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma behandelt. Dieses wird in einem Gefäss aus Glas beim Durchgang elektrischen Stromes unter einem Wasserstoffdruck von etwa 1 bis 2 Millibar erzeugt. Für die Anregung des Gases kann sowohl Hochfrequenz- als auch Gleichspannung verwendet werden, doch bietet die erste Art wesentliche Vorteile. In der elektrischen Gasentladung wird das Gas dissoziiert, ionisiert und dadurch hochreaktiv gemacht. Demzufolge geht die Entfernung von Chloriden und die Reduktion der Eisenoxide zum metallischen Eisen bereits bei Temperaturen von etwa 150 °C vor sich[2]. Bei der Behandlung von Fundobjekten haben sich Temperaturen von etwa 350 °C als ausreichend erwiesen, um die Chloridkonzentration innerhalb von 20 bis 50 Stunden auf einige wenige ppm zu reduzieren[1]. Unsere Vergleichsexperimente sowie Erfahrungen von anderen Autoren haben gezeigt, dass mit molekularem Wasserstoff – d.h. ohne elektrische Entladung – bei atmosphärischem Druck Temperaturen von 600–700 °C benötigt würden, um eine vergleichbare «Entsalzung» zu erreichen. Bei derartigen Behandlungstemperaturen finden jedoch irreversible Änderungen der Struktur und Morphologie im Eisen statt, wodurch wichtige historische Informationen verloren gehen. Da das Wasserstoffplasma bei ~350 °C zwar die Oxidschicht recht wirksam reduziert, den kompakten metallischen Eisenkern jedoch praktisch unverändert lässt, bleiben derartige Informationen erhalten.

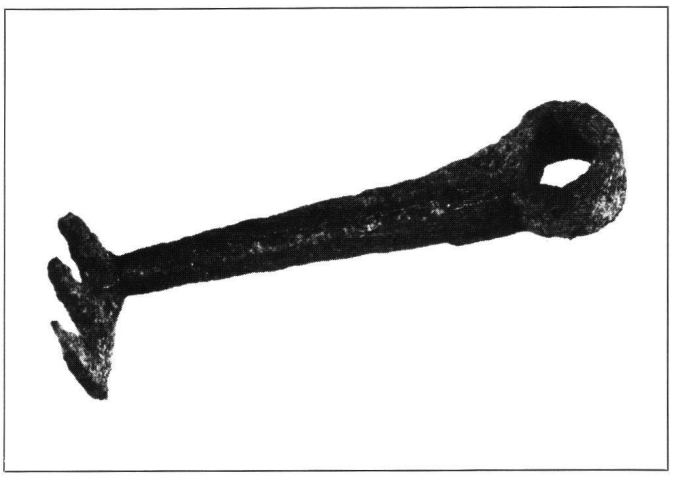

Abb. 1 Römischer Schlüssel aus dem Vicus von Oberwinterthur (Vitodurum), ca. 250 n.Chr.
Die im Wasserstoffplasma reduzierte und freigelegte ursprüngliche Oberfläche eines mehrfach abgesetzten Schlüsselschaftes, einer Schlüsselreide mit gerader Basis, eines Schlüsselbartes mit drei Zinken, wovon bei einem der dünne noch vorhandene metallische Kern gut sichtbar ist.

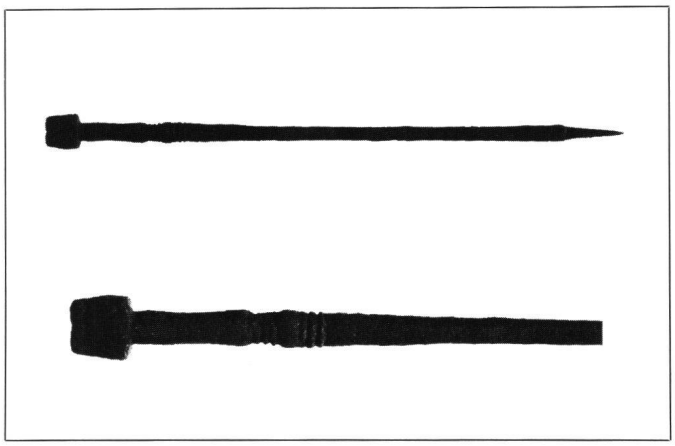

Abb. 2 Römischer Schreibgriffel aus Eisen von Oberwinterthur, ca. 250 n.Chr. Die neue Methode der Plasmabehandlung ermöglichte es mit Stichel und Skalpell die feinsten Details freizulegen: Die umlaufenden Rillen als Verzierung und den achtflächigen Schlüsselschaft an der Schreibspitze.

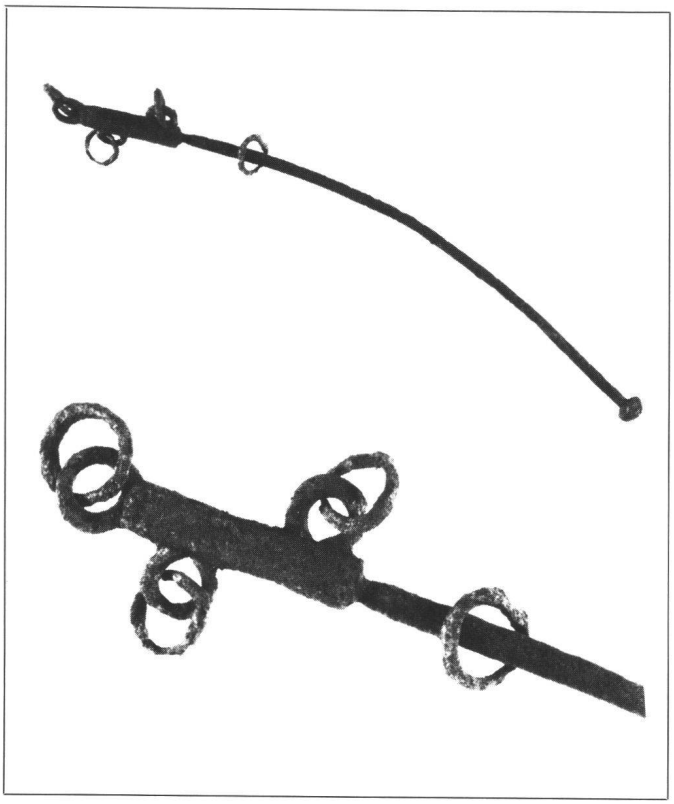

Abb. 3 Römische Stangenwaage für kleine Gewichte mit zweifacher Untersetzung von Oberwinterthur, ca. 250 n.Chr. Die vier kleinen Ringe sind durch die Reduktion im Wasserstoffplasma wieder beweglich geworden. Diese Ringe bestehen an vielen Stellen praktisch nur aus Eisenoxid, das während der Plasmabehandlung z.T. reduziert wurde.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Plasmabehandlung liegt in der Beschaffenheit der reduzierten Kruste und der Korrosionsschicht. Nach der Behandlung bleiben diese zwar relativ kompakt erhalten, doch ist die Kruste, die zwecks Freilegung der ursprünglichen Oberfläche entfernt werden muss, in der Regel viel weicher als die darunterliegenden Schichten. Der Restaurator kann nun unter Verwendung von Stahlnadeln und Skalpellen in minuziöser Feinarbeit kleinste Details der ursprünglichen Oberfläche freilegen, die sonst unter Anwendung von konventionellen Methoden verloren gingen (Beispiele in den Abbildungen).

Manche Eisenobjekte, insbesondere aus dem Mittelalter, wurden verzinnt oder mit Kupferlot zusammengefügt. Im korrodierten Zustand sind diese dünnen Überzüge oxidiert und für den Restaurator kaum auffindbar. Bei der Plasmabehandlung werden solche Oxide verglichen mit den Eisenoxiden bevorzugt reduziert und dadurch die ursprünglichen metallischen Überzüge sichtbar gemacht (vgl. Abb. 4).

Die neue Methode der Plasmabehandlung ist betriebssicher (keine Explosionsgefahr von Wasserstoff bei Betriebsdruck), zeit- und arbeitssparend und - abgesehen von Anschaffungskosten für die Apparatur - vergleichsweise billig. (Für weitere Einzelheiten sei auf die einschlägige Literatur[1] verwiesen.) Eine solche Apparatur wurde am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich aufgebaut und steht im Rahmen einer Zusammenarbeit auch auswärtigen Interessenten zur Verfügung.

Die erzielten Resultate und die praktische Anwendung der Methode

Im Rahmen einer Diplomarbeit[2] wurden zunächst die chemischen und strukturellen Vorgänge bei der Entfernung von Chloriden und bei der Reduktion von Eisenoxidschichten untersucht. An dieser Stelle seien nur die wichtigsten Resultate kurz zusammengefasst.

Bei Temperaturen von mehr als 150 °C werden die Oxidschichten vollständig zum Metall reduziert. Die dazu benötigte Behandlungsdauer hängt von der Dicke und Beschaffenheit der Oxidschicht ab und beträgt in der Regel zwischen 20 und 50 Stunden.

Die Entfernung von Chloriden erfolgt bevorzugt, indem diese zuerst abgebaut werden, bevor die Reduktion der Oxide beendet ist. So wurde z.B. bei der Reduktion von FeOCl Einkristallen zunächst das Oxidchlorid zum Oxid umgewandelt, welches erst in einem späteren Stadium zum metallischen Eisen vollständig reduziert wurde. Diese Untersuchungen wurden sowohl an künstlich hergestellten Proben als auch an römischen Eisennägeln durchgeführt.

Nachdem sich recht ermutigende Resultate gezeigt haben, wurde eine enge Zusammenarbeit zwischen dem Anorganisch-chemischen Institut und dem Schweizerischen Landesmuseum begonnen, mit dem Ziel der praktischen Erprobung der neuen Methode bei der Behandlung von Fundobjekten. Dabei standen uns bisher etwa 80 Objekte verschiedener Herkunft und Epochen zur Verfügung. Anfänglich wurden von beiden Autoren die Erfolgschancen mit ziemlicher Zurückhaltung beurteilt. Einerseits haben die jahrzehntelangen Erfahrungen auf dem Gebiet der Metall-, insbesondere der Eisenkonservierung eine wohlbegründete Skepsis gegenüber sogenannten «Neuheiten» gebracht. Anderseits wurde uns klar, dass die Behandlung von Fundobjekten verschiedenster Form, Grösse, Beschaffenheit, Herkunft und in unterschiedlich stark korrodiertem Zustand uns immer wieder vor neue Probleme stellen wird. Die neue Konservierungsmethode erwies sich jedoch bisher an über 80 Bodenfunden aus verschiedensten Epochen als recht erfolgreich.

Das praktische Vorgehen besteht aus den folgenden Phasen:

Das Objekt wird - in der Regel im Fundzustand - während etwa 20-30 Stunden im Wasserstoffplasma reduziert. Anschliessend wird - soweit als möglich - die ursprüngliche Oberfläche freigelegt. Danach erfolgt ein Nachkorrosionstest in der Feuchtkammer während mehrerer Wochen bei erhöhter Temperatur und hundertprozentiger Luftfeuchtigkeit. Objekte, die bei einem derartigen Versuch keine durch Chloride bedingte Korrosion zeigen (sogenannte «Chloridausblühungen»), dürfen als «stabil» angesehen werden. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen sollten solche Objekte auch unter normalen Bedingungen einer Ausstellung im Museum über mehrere Jahrzehnte stabil bleiben. In den meisten Fällen fanden wir bisher entweder gar keine oder nur eine geringfügige Oxidation der Oberfläche, jedoch keine «Chloridausblühungen».

Nach diesem Test erfolgt eine Auswertung der Resultate und allgemeine Beurteilung des Zustandes des Objektes. Anschliessend wird das Objekt im Plasma nachbehandelt, die Oberfläche gegebenenfalls vollständig freigelegt und mit Acrylharz verfestigt. Die meisten Objekte werden dann in der Feuchtkammer auf ihre Korrosionsresistenz während mehrerer Monate geprüft.

Abb. 4 Schelle aus Eisen, aus dem Mühlebachtal von Oberwil b.Zug, ca. 18. Jh. Nach der zweimaligen Plasmabehandlung ist die Oxidschicht im Hohlraum der Glocke vollständig reduziert. Dadurch ist der Klöppel wieder frei beweglich. Die seitlichen Kupferlotstellen und die verzinnte Oberfläche sind gut erkennbar.

Die Vorteile, die sich bei der «Plasmamethode» ergeben, sind folgende:

Unterschiedlich dicke korrodierte Metallschichten lassen sich in einem Arbeitsgang reduzieren und die unerwünschten Schadstoffe gleichzeitig entfernen. Bisher waren es zwei Arbeitsgänge; zum einen die elektrolytische Reduktion der Oxidschichten oder die mechanische Überarbeitung und zum anderen die nachträgliche Entsalzung mittels der Alkalisulfit-Methode[1]. Eine weitere Ersparnis an Arbeitsaufwand besteht in der Einfachheit, mit der die Oberfläche freigelegt werden kann. Ohne Schleifen, Hämmern oder Sandstrahlen lassen sich die ursprünglichen Oberflächen in der reduzierten Oxidschicht freilegen. Dadurch können wichtige Einzelheiten mühelos freigelegt werden, die der Wissenschaft neue Erkenntnisse hauptsächlich über die Technologien vergangener Zeiten liefern. Das Freilegen solcher Details ist jetzt eine subtile Arbeit, die zwar hohe Konzentration, aber relativ geringen Arbeitsaufwand erfordert.

Hinsichtlich der Nachkorrosion ist die Methode schon soweit sicher, dass bei den bisher behandelten Objekten keine durch Chloride bedingte Korrosion beobachtet wurde. Damit dürfte man sich dem angestrebten Ziel, nämlich der Stabilität von Eisenobjekten in einem normalen Ausstellungsraum über eine Zeitspanne von hundert Jahren, wesentlich genähert haben.

ANMERKUNGEN

1 Für eine kurze Übersicht und einschlägige Literaturzusammenfassung vgl.: J. Patscheider and S. Vepřek: «Application of Low Pressure Hydrogen Plasma to the Conservation of Ancient Iron Artifacts»; Studies in Conservation (eingereicht im November 1984), sowie S. Vepřek, J. Patscheider and J. Elmer: «Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Application of Plasma Chemistry»; Plasma Chemistry and Plasma Processing 5, Nr. 2 (1985), im Druck.

2 J. Patscheider, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984.

ABBILDUNGSNACHWEIS

Abb. 1–4: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

DANK

Wir danken Herrn Prof. H.R. Oswald für seine Unterstützung und den Herren I.A. Ashdown, E. Heer, J. Jilek, Dr. B. Mühlethaler und Dr. F. Schweizer für wertvolle Diskussionen und für die zur Verfügung gestellten, zahlreichen Fundobjekte. Unser besonderer Dank gilt Herrn dipl. chem. Jörg Patscheider für seinen Einsatz während seiner Diplomarbeit[2].