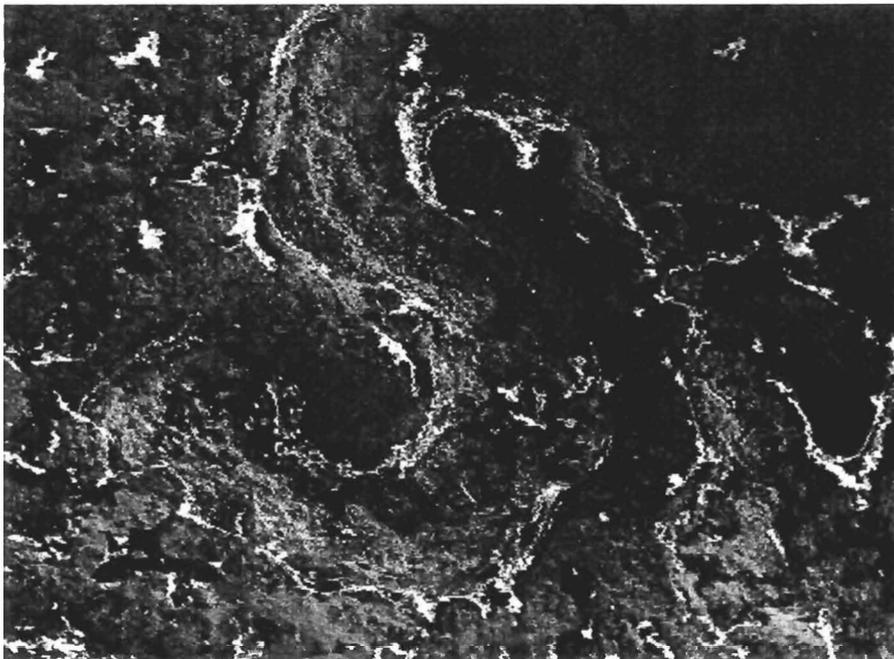


Haute école d'arts appliqués du canton de Neuchâtel,
filière: Conservation-restauration, orientation archéologie, ethnographie
La Chaux-de-Fonds

Die Entfernung organischer Überzüge auf Bleiobjekten mit aktiver Korrosion als Vorbehandlung zur nachfolgenden Stabilisierung mit Hilfe elektrolytischer Reduktion



DIPLOMARBEIT

Martin Ledergerber

vorgelegt am 30. September 2002

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen meinen Dank aussprechen, die es mir ermöglicht haben, diese Diplomarbeit zu schreiben.

Mein ganz besonderer Dank geht an Frau Katharina Schmidt-Ott, Diplom Restauratorin am Schweizerischen Landesmuseum, die mir als Mentorin meiner Diplomarbeit während der vergangenen Monate stets hilfreich zur Seite stand. Ebenso an Herrn Christian Degrigny, der mich auf die in dieser Arbeit behandelte Problematik aufmerksam machte und der mich während meines dreimonatigen Praktikums am EVTEK, Institute of Art and Design in Vantaa, Finland, betreute. Beiden verdanke ich viele wichtige Anregungen und hilfreiche Hinweise. Ausserdem ermöglichten sie mir wertvolle Kontakte mit den zuständigen Personen in den verschiedenen Institutionen und Labors, mit denen ich im Laufe meines Projektes zusammenarbeiten durfte.

Folgende Institutionen und Personen haben durch ihre grosszügige Unterstützung und ihr Fachwissen wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen:

- The Conservation Department, EVTEK Institute of Art and Design, Vantaa, Finland
- The Conservation Department of the National Muesum of Finland, Helsinki
- The Numismatic Department of the National Museum of Finland, Helsinki
- Schweizerisches Landesmuseum, Zürich
- Ecole d'Ingénieurs du Canton de Neuchâtel, Le Locle
- Herr Lawrence Gunaratnam, Forensic Engineer Crime Laboratory National Bureau of Investigation Finland, Vantaa (REM-Aufnahmen)
- Herr Jukka Järvinen, Labor Manager Analytical Laboratory, Tikkurila Services Oy, Vantaa, Finland (FTIR Analysen)
- Herr Prof. Dr. Herbert Keppner, Ecole d'Ingénieurs du Canton de Neuchâtel, Le Locle (Plasmabehandlung)
- Herr Jürg Mattis, Schweizerisches Landesmuseum Zürich (Behandlung mit Lösungsmittel-dämpfen)
- Herr Stéphane Ramseyer, Ecole d'Ingénieurs du Canton de Neuchâtel, Le Locle, (REM-Aufnahmen)
- Herr Timo Tuurnala (Röntgenfluoreszenz Analysen)

Der Schulleitung und ganz besonders Frau Nathalie Ducatel und Herrn Valentin Boissonnas möchte ich meinen Dank aussprechen für ihren grossartigen Einsatz und ihre Unterstützung während meiner Ausbildung in La Chaux-de-Fonds.

INHALTSVERZEICHNIS

| | <i>Seite</i> |
|--|--------------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Blei, Bleikorrosion und die Stabilisierung von aktiver Korrosion | 3 |
| 2.1 Eigenschaften und Verwendung von Blei und seinen Legierungen | 3 |
| 2.1.1 Struktur und Eigenschaften von Blei | 3 |
| 2.1.2 Wichtige Bleilegierungen | 3 |
| 2.1.3 Gewinnung und Verarbeitung von Blei | 5 |
| 2.2 Bleikorrosion | 6 |
| 2.2.1 Korrosionsverhalten von Blei | 6 |
| 2.2.2 Ursachen und Verlauf aktiver Korrosion | 7 |
| 2.3 Stabilisierungsmethoden für Bleiobjekte mit aktiver Korrosion | 10 |
| 2.3.1 Entfernung der Korrosionsprodukte | 11 |
| 2.3.2 Konsolidierende Reduktionsverfahren | 11 |
| 3. Die Problematik organischer Überzüge im Zusammenhang mit der elektrolytischen Stabilisierung | 14 |
| 3.1 Organische Überzüge | 14 |
| 3.1.1 Begriff und Funktion | 14 |
| 3.1.2 In der Literatur erwähnte Überzüge für Bleiobjekte | 16 |
| 3.1.3 Zur Effizienz von Schutzüberzügen | 17 |
| 3.1.4 Fallbeispiel eines gealterten organischen Überzuges auf einem Bleiobjekt mit aktiver Korrosion | 18 |
| 3.2 Während der potentiostatischen Reduktion beobachtete Phänomene und Konsequenz | 19 |
| 4. Methoden zur Entfernung von organischen Überzügen auf instabilen Bleiobjekten | 23 |
| 4.1 Anforderungen | 23 |
| 4.2 Gegenüberstellung möglicher Reinigungsverfahren | 24 |
| 4.2.1 Mechanische Reinigung | 24 |
| 4.2.2 Reinigung mit Hilfe von Lösungsmitteln | 24 |
| 4.2.2.1 Lösungsmittel in flüssigem Aggregatzustand | 25 |
| 4.2.2.2 Lösungsmittel in gasförmigem Aggregatzustand | 26 |
| 4.2.3 Plasmachemische Reinigung | 26 |
| 4.2.4 Laserreinigung | 27 |
| 4.3 Auswahl geeigneter Reinigungsverfahren für die vergleichende Untersuchung | 28 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 5. | Untersuchungen | 29 |
| 5.1 | Ausgangslage, Fragestellung und Ziel der Untersuchungen | 29 |
| 5.2 | Methodik | 29 |
| 5.2.1 | Material- und Produkteauswahl | 30 |
| 5.2.2 | Präparation der Probeplättchen | 32 |
| 5.2.3 | Kriterien und Methoden zur Beurteilung der Behandlungsergebnisse | 33 |
| 5.3 | Vergleichende Untersuchung der drei ausgewählten Behandlungsmethoden | 37 |
| 5.3.1 | Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel | 37 |
| 5.3.2 | Reinigung in Lösungsmitteldämpfen | 38 |
| 5.3.3 | Reinigung im Sauerstoffplasma | 39 |
| 5.4 | Untersuchungsergebnisse | 40 |
| 5.4.1 | Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel | 40 |
| 5.4.2 | Reinigung in Lösungsmitteldämpfen | 42 |
| 5.4.3 | Reinigung im Sauerstoffplasma | 44 |
| 6. | Schlussfolgerungen | 45 |
| 7. | Verzeichnisse | 47 |
| 7.1 | Bibliographie | 47 |
| 7.2 | Abbildungsnachweis | 51 |
| 7.3 | Abkürzungsverzeichnis | 52 |
| 8. | Anhang | 53 |
| 8.1 | Liste der verwendeten Materialien und Apparate | 53 |
| 8.2 | In der Literatur genannte Überzüge für Bleiobjekte | 56 |
| 8.3 | Präparation der Probeplättchen | 59 |
| 8.3.1. | Elektrolytische Reinigung | 59 |
| 8.3.2 | Applikation des Überzuges | 60 |
| 8.3.3 | Beschleunigte Korrosion | 60 |
| 8.4 | Ergebnisse der E_{corr} -Messungen | 65 |
| 8.5 | Tests mit potentiostatischer Reduktion | 66 |
| 8.6 | Röntgenfluoreszenz Spektren | 68 |
| 8.7 | FTIR-Analysen | 69 |
| 8.8 | REM-Aufnahmen | 72 |

1. EINLEITUNG

Obwohl Blei als ziemlich korrosionsresistentes Metall bekannt ist, können ungünstige Lagerbedingungen dazu führen, dass Bleiobjekte innerhalb von kürzester Zeit stark korrodieren. Ohne geeignete Massnahmen führt diese, als aktive Korrosion bezeichnete, äusserst aggressive Korrosionsform zu beträchtlichen Schäden und schliesslich zur vollständigen Zerstörung der betroffenen Objekte. Der damit verbundene Substanz- und Informationsverlust ist meist enorm.

Ursachen und Verlauf aktiver Bleikorrosion sind mittlerweile weitgehend bekannt. Während der letzten Jahrzehnte wurden grosse Anstrengungen unternommen, um geeignete Methoden und Verfahren zur Stabilisierung von Bleiobjekten zu entwickeln. Diese zielen einerseits darauf ab, korrosive Stoffe aus der Umgebung zu eliminieren, andererseits bereits von aktiver Korrosion betroffene Objekte mit geeigneten Verfahren zu stabilisieren. Mit der sogenannten konsolidierenden Reduktion steht uns heute eine wirksame Stabilisierungsmethode zur Verfügung, die zugleich den hohen Anforderungen der Konservierung-Restaurierung gerecht wird. Mit dieser Methode lässt sich neben der chemischen Stabilisierung auch eine Konsolidierung der meist stark angegriffenen und gegenüber mechanischen Belastungen sehr empfindlichen Objektoberfläche erreichen. Als besonders interessant erweist sich in diesem Zusammenhang die elektrolytische Reduktion im potentiostatischen Modus. Dieses spezielle Verfahren, das in den 80er Jahren in Frankreich erstmals zur Stabilisierung von Bleiobjekten zur Anwendung kam, ermöglicht eine kontrollierte und besonders schonende Behandlung. Eine grössere Anzahl an Bleiobjekten mit aktiver Korrosion konnte auf diese Weise bereits erfolgreich stabilisiert werden. Bei bestimmten Objekttypen bestehen jedoch noch Einschränkungen in der praktische Anwendung. Probleme ergeben sich insbesondere bei der Stabilisierung gewisser Bleilegierungen sowie bei Objekten, die in der Vergangenheit mit einem organischen Überzug versehen worden sind.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Problematik, die sich im Zusammenhang mit organischen Überzügen stellt. Solche Überzüge, meistens handelt es sich um gealterte Schutzüberzüge, verhindern in der Regel eine erfolgreiche Stabilisierung mit der erwähnten Methode der potentiostatischen Reduktion. Entsprechend gross ist daher das Interesse, Lösungen für dieses Problem zu finden. Nach dem bisherigen Erkenntnisstand ist eine Entfernung solcher Substanzen eine notwendige Vorbehandlung, um das mit der Reduktion verfolgte Behandlungsziel erreichen zu können.

Ziel dieser Arbeit wird es sein, die mit organischen Überzügen verbundene Problematik möglichst umfassend darzustellen sowie mögliche Lösungswege aufzuzeigen, wie sich solche Überzüge schonend und effizient von den Objekten entfernen lassen.

Der Hauptteil der Arbeit ist in vier Teile gegliedert. In einem einführenden Kapitel wird auf die materialspezifischen Eigenschaften von Blei und Bleilegierungen eingegangen. Das Korrosionsverhalten von Blei, insbesondere Ursachen und Ablauf von aktiver Bleikorrosion werden erläutert und mögliche Stabilisierungsmethoden werden kurz vorzustellen. Im zweiten Teil der Arbeit folgt eine ausführliche Darstellung der Problematik. Ausgehend von einer Begriffsdefinition werden die möglichen Funktionen organischer Überzüge erläutert.

Die Ergebnisse einer Literaturrecherche werden vorgestellt, um die Frage zu klären, welche Produkte in der Vergangenheit am häufigsten als Überzug auf Bleiobjekten zur Anwendung kamen. Da es sich bei den weitaus meisten Fällen um Schutzüberzüge handelt, wird ebenfalls die Effizienz solcher Überzüge kurz diskutiert. Schliesslich wird anhand eines Fallbeispiels aufgezeigt, wie sich ein gealterter Überzug auf einem Bleiobjekt mit aktiver Korrosion präsentieren kann. Anschliessend folgt eine Darstellung der während der potentiostatischen Reduktion beobachteten Phänomene im Zusammenhang mit organischen Überzügen. Mögliche Erklärungen und die sich daraus ergebenden Konsequenz werden dargelegt. Im dritten Teil folgt dann eine Gegenüberstellung verschiedener Methoden zur Entfernung von organischen Überzügen auf Bleiobjekten mit aktiver Korrosion. Ausgehend von einer Diskussion der speziellen Anforderungen, die ein geeignetes Verfahren erfüllen sollte, werden die in Frage kommenden Reinigungsverfahren kurz vorgestellt. An den dritten Teil schliesst sich dann die vergleichende Untersuchung an. Die leitende Fragestellung der Untersuchung lautet:

- *Welche Verfahren eignen sich, um organische Überzüge schonend und effizient von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion zu entfernen?*

Ausschlaggebend für die Themenwahl dieser Arbeit war neben persönlichem Interesse vor allem ein möglichst direkter Praxisbezug und die Aktualität der behandelten Fragestellung. Wichtige Anregungen bei der Wahl und Eingrenzung des hier behandelten Themas kamen vor allem von Christian Degriigny, der sich bereits seit längerem mit der Problematik instabiler Bleiobjekte auseinandersetzt und im Zusammenhang mit der elektrolytischen Stabilisierung solcher Objekte wiederholt der Problematik organischer Überzüge begegnete.

2. BLEI, BLEIKORROSION UND DIE STABILISIERUNG VON AKTIVER KORROSION

2.1 Eigenschaften und Verwendung von Blei und seinen Legierungen

2.1.1 Struktur und Eigenschaften von Blei

Reines Blei zeigt auf frischen Schnitt- und Gussflächen einen starken metallischen Glanz und eine bläulich-graue Färbung. In Kontakt mit der Atmosphäre oxidiert die blanke Metalloberfläche jedoch rasch und erhält so ein mattgraues Aussehen. Blei ist ein ausgesprochen weiches Metall von hoher Dichte. Geringe Festigkeit und hohe Dehnung sind weitere Merkmale. Die sehr gute Kaltverformbarkeit sowie die geringe Härte von Blei sind unter anderem auf die zahlreichen Gleitmöglichkeiten der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur zurückzuführen. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Blei ist sein niedriger Schmelzpunkt, der bei 327,4°C liegt. Rekristallisationsprozesse können bereits ab einer Temperatur von -12°C auftreten.¹ Diese auffallend niedrige Rekristallisationstemperatur trägt ebenfalls zu der guten Kaltverformbarkeit von Blei bei. Die thermische und die elektrische Leitfähigkeit sind relativ gering. Blei und seine Verbindungen sind stark toxisch.

Die eben erwähnten Eigenschaften beziehen sich auf reines, ungealtertes Blei. Sie unterscheiden sich jedoch unter Umständen deutlich von den Eigenschaften die bei Bleilegierungen oder gealterten Bleigegegenständen beobachtet werden. Abhängig von der exakten Metallzusammensetzung und in Folge korrosionsbedingter Veränderungen der Metallstruktur können sich Bleiobjekte bezüglich Erscheinungsbild und Materialeigenschaften sehr unterschiedlich präsentieren. Diesem Umstand gilt es entsprechend Rechnung zu tragen, wenn es darum geht, geeignete Behandlungsmethoden zu wählen und die damit möglicherweise verbundenen Risiken abzuschätzen.

2.1.2 Wichtige Bleilegierungen

Blei liegt häufig nicht als reines Metall, sondern als Legierung vor. Zu den wichtigsten Legierungspartner zählen Zinn, Antimon und Zink. Zudem können diverse andere Metalle und Nichtmetalle als Nebenbestandteile oder als Verunreinigungen im Metallgefüge enthalten sein. Abhängig von der exakten Legierungszusammensetzung ändern sich die entsprechenden mechanischen, physikalischen und chemischen Materialeigenschaften wie Farbe, Schmelzpunkt, Dichte, Härte, Verformbarkeit oder Giessfähigkeit. Die Korrosionsbeständigkeit ist ebenfalls stark von der Legierungszusammensetzung sowie vom Vorhandensein metallischer und nichtmetallischer Verunreinigungen beeinflusst.² Die Kenntnis der materialspezifischen Eigenschaften der verschiedenen Bleilegierungen ist im Zusammenhang mit der Wahl geeigneter Methoden und Behandlungsparameter entscheidend.

¹ Scott 1991, S.9.

² Degriigny 1999, S.158; Mattias et al. 1984.

Blei-Zinn-Legierungen in unterschiedlichen Mischverhältnissen sind im musealen Bereich recht häufig. Zinn lässt sich mit Blei gut mischen. Das Eutektikum liegt bei 62% Zinnanteil und einer Schmelztemperatur von 183°C (Abb. 1). Wichtig sind Blei-Zinn-Legierungen nicht zuletzt wegen ihrer Verwendung als Weichlot. Bereits ein geringer Zinnanteil erhöht die Korrosionsbeständigkeit von Bleilegierungen deutlich. Je nach Zinnanteil erscheint auch die Farbe des Metalles heller.³

Antimon ist häufig in geringen Anteilen in Blei enthalten. Eigentliche Blei-Antimon-Legierungen tauchen jedoch erst in der Neuzeit auf. Das Phasendiagramm zeigt ein Eutektikum bei 88,9% Bleianteil, bei 251,7°C. (Abb. 1). Blei-Antimon-Legierungen zeichnen sich vor allem durch eine gegenüber reinem Blei erhöhten Zugfestigkeit und Härte aus.⁴ Wegen ihrer verbesserten Eigenschaften gewannen sie rasch an Bedeutung und wurden verbreitet eingesetzt. Je nach Antimongehalt erscheint die Bleioberfläche unterschiedlich gefärbt. Ein Antimongehalt von über 4% bewirkt eine eher dunkelgraue Färbung, während ein geringerer Antimongehalt die Ausbildung einer rötlich-braunen Korrosionsschicht begünstigt.⁵

Als Hartblei bezeichnete Bleilegierungen enthalten einen Antimon- und Zinnanteil von bis zu je 10%. Auch dieser Legierungstyp zeichnet sich durch eine erhöhte Härte aus.

Bei der als Pewter bezeichneten Legierung handelt es sich ursprünglich um eine Zinn-Blei-Legierung, die besonders in der Antike häufig zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen eingesetzt wurde (60% - 80% Zinn und 40% - 20% Blei).⁶ In modernem Pewter ist Blei durch Antimon und Kupfer ersetzt.

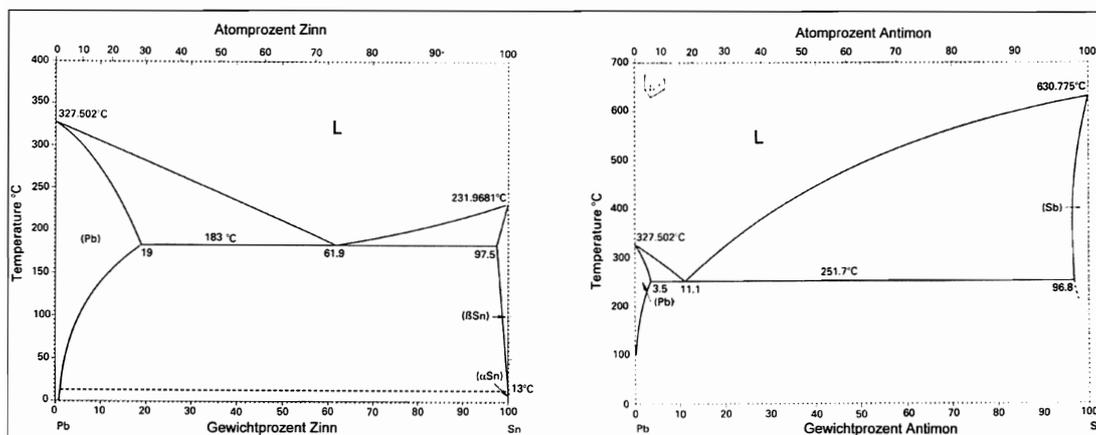


Abb.1: Phasendiagramme für Blei-Zinn-Legierungen (links) und für Blei-Antimon-Legierungen (rechts).⁷

Bei vielen archäologischen und historischen Objekten, die normalerweise als Bleiobjekte bezeichnet werden, handelt es sich genau genommen um Bleilegierungen. In Anbetracht der zahlreichen möglichen Bleilegierungstypen mit jeweils unterschiedlichen Materialeigenschaften erscheint eine allgemeinere Bezeichnung angebracht. Ohne Kenntnis der exakten Materialzusammensetzung wäre es sinnvoll, anstelle von Bleiobjekten von Bleilegierungen zu sprechen, analog zur Sprachregelung, wie sie sich in den letzten Jahren für Kupferlegierungen durchgesetzt hat.

³ Degrygn 2000, S.3.

⁴ Blaskett 1990, S.74.

⁵ Mottner 1998, S.101.

⁶ Scott 1991, S.142.

⁷ Blaskett 1990, S.73 und S.84.

2.1.3 Gewinnung und Verarbeitung von Blei

Blei gehört zu jenen Metallen, die bereits sehr früh entdeckt und genutzt wurden. Als Gebrauchsmetall kommt ihm seit den frühen Hochkulturen eine wichtige Bedeutung zu. Aufgrund der materialspezifischen Eigenschaften, die sich von denen anderer Gebrauchsmetalle wie Eisen oder Kupfer zum Teil deutlich unterscheiden, blieb die Verwendung dieses Metalles allerdings auf ganz bestimmte Anwendungsgebiete beschränkt. Blei war wahrscheinlich eines der ersten Metalle, das nicht bloss in gediegener Form genutzt, sondern aus Erz erschmolzen wurde.⁸ In Kleinasien ist die Bleigewinnung für das 3. Jahrtausend v.Chr. belegt.⁹ Die frühe Gewinnung und Verarbeitung erklären sich durch die augenfälligen Eigenschaften, seine leichte Gewinnbarkeit, vor allem aber durch den Umstand, dass Bleilagerstätten in der Regel auch Silbervorkommen miteinschliessen. Galenit (Bleiglanz, PbS) war für die Bleigewinnung in vorindustrieller Zeit das weitaus wichtigste Bleierz. Daneben wurde auch Cerussit (Weissbleierz, PbCO₃) abgebaut.

Blei lässt sich sehr gut verarbeiten (giessen, kaltverformen, auswalzen oder zu Drähten ziehen). Aufgrund seiner besonderen Materialeigenschaften ist Blei für bestimmte Anwendungsgebiete ein idealer Werkstoff, während es für andere Anwendungsbereiche gänzlich ungeeignet ist. Beispielsweise wurden trotz der guten Giesseigenschaften selten grössere Bleiskulpturen angefertigt, obwohl sich Blei sehr gut giessen lässt. Der Grund dafür liegt in der geringen Dauerstandfestigkeit von reinem Blei. Grössere Bleiskulpturen vermögen ihr Eigengewicht nicht zu tragen und benötigen daher eine interne Stützkonstruktion.¹⁰

Blei wurde seit der Antike für Siegel, Plomben, Schmuckstücke, kleine Statuetten und anderes mehr verwendet. Münzen und Medaillen aus Blei sind leicht giess- und prägbar. Wegen der geringen Härte und der raschen Oxidation der blanken Oberfläche sind diese Objekttypen jedoch eher selten anzutreffen.¹¹ Bei den Römern gewann Blei als vielseitig einsetzbares Gebrauchsmetall eine immer grössere Bedeutung (z.B. Rohre für Wasserleitungen, Bleche zur Gebäudeabdeckung, Gebrauchsgegenstände). Aus dieser Epoche stammende Bleiobjekte sind eher selten legiert, enthalten jedoch oft diverse Verunreinigungen.¹² Im Mittelalter war Blei erneut ein wichtiges Gebrauchsmetall (z.B. Verbleiung von Glasmalereien, Bauwesen). Während des 16. bis 17. Jh. n. Chr. nahm die Bleiproduktion nochmals deutlich zu, um den steigenden Bedarf für immer mehr Anwendungsgebiete zu decken (Bauwesen, Schifffahrt, Militär).¹³

8 Weiterführende Informationen zur antiken Metallurgie und zur Bleiverhüttung findet sich bei Blaskett 1990 und bei Stos-Gale 1985. Eine wichtige zeitgenössische Quelle ist Plinius der Ältere, vgl. Projektgruppe Plinius 1989.

9 Preusser 1983, S.733.

10 Mottner 1998, S.100.

11 Hammer 1993, S.178.

12 Mattias et al. 1984, S.88.

13 Blasket et al. 1990, S.11-13.

2.2 Bleikorrosion

2.2.1 Korrosionsverhalten von Blei

Aufgrund der thermodynamischen Instabilität ist Blei vom Zeitpunkt seiner Gewinnung an Korrosionsprozessen unterworfen. Bestimmend für Art und Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses sind neben inneren Faktoren, wie etwa der genauen Legierungszusammensetzung, vor allem die Umgebungsbedingungen. Obwohl Blei im negativen (unedlen) Bereich der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle liegt ($\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} -0.126\text{V}$), erweist es sich in verschiedenen Umgebungen als erstaunlich korrosionsbeständig.¹⁴ Das liegt in erster Linie daran, dass sich an der Metalloberfläche rasch eine schützende Schicht aus Bleiverbindungen bildet, die passivierend wirkt oder wenigstens die Korrosionsrate deutlich reduziert. Da die meisten Bleiverbindungen in wässrigen Lösungen über einen weiten pH-Bereich nicht oder nur schwach löslich sind, ist das darunterliegende Metall so wirksam vor weiterer Korrosion geschützt.¹⁵ In Kontakt mit den meisten schwachen organischen Säuren wird Blei hingegen stark angegriffen, weil sich in diesem Fall lösliche organische Bleiverbindungen ohne passivierende Schutzwirkung bilden.

| Korrosionsprodukte von Blei | | | |
|-----------------------------|--|---------------------------|---------|
| Mineralogischer Name | Chemische Formel | | Farbe |
| Oxide und Hydroxide | | | |
| Massicotit (Bleiglätte) | PbO | Bleimonoxid, Blei(II)oxid | gelb |
| Lithargit (Bleiglätte) | PbO | Bleimonoxid, Blei(II)oxid | rot |
| Bleihydroxid | $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | Bleihydroxid | |
| Platternit | PbO_2 | Bleidioxid, Blei(IV)oxid | braun |
| Carbonate | | | |
| Cerussit (Weissbleierz) | PbCO_3 | Bleicarbonat | weiss |
| Hydrocerussit | $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | basisches Bleicarbonat | weiss |
| Chloride | | | |
| Cotunnit | PbCl_2 | Bleichlorid | weiss |
| Penfieldit | $\text{Pb}_2(\text{OH})\text{Cl}_3$ | basisches Bleichlorid | |
| Sulfate | | | |
| Anglesit | PbSO_4 | Bleisulfat | weiss |
| Sulfide | | | |
| Galenit (Bleiglanz) | PbS | Bleisulfid | schwarz |
| Acetate und Formate | | | |
| Bleiacetat | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOH})_2$ | Bleiacetat | weiss |
| | $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Bleiacetat-trihydrat | weiss |
| Bleiformiat | $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$ | Bleiformiat | weiss |

Tabelle 1: Mögliche Korrosionsprodukte auf Bleiobjekten.¹⁶

¹⁴ Blei besitzt ein negatives Standardpotenzial von $-0,216\text{V}$ (SHE) bei 18°C .

¹⁵ Blaskett 1990, S.16 und S.128.

¹⁶ Nach Bertholon et al. 1990, S.184; Cronyn 1990, S.202-204; Turgoose 1985, S.16.

Mit Ausnahme vom vierwertigen PbO_2 tritt Blei in seinen chemischen Verbindungen stets in der stabileren zweiwertigen Form Pb^{2+} auf (Tab. 1). Die genaue Zusammensetzung der gebildeten Korrosionsprodukte hängt dabei von den Umgebungsbedingungen ab. Die in den unterschiedlichen Umgebungen beobachteten, oft sehr komplexen Korrosionsprozesse werden in der Literatur detailliert beschrieben.¹⁷

Unter atmosphärischen Bedingungen bildet sich sehr rasch eine dünne Korrosionsschicht, die hauptsächlich aus Carbonaten und Oxiden besteht.¹⁸ Abhängig von der Zusammensetzung der Atmosphäre können darin auch Sulfate und Chloride enthalten sein.¹⁹ Die so gebildete, aus kompakten und gut haftenden Kristallen bestehende Schicht schützt das darunterliegende metallische Blei wirksam vor weiterer Korrosion.

Bodenfunde sind in der Regel mit einer unregelmässigen aber ebenfalls passivierenden Schicht bedeckt, die sich hauptsächlich aus Bleicarbonaten (Cerussit, PbCO_3) und basischen Bleicarbonaten (Hydrocerussit $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$)²⁰ zusammensetzt. Bei saurem pH-Wert lösen sich die Carbonate auf und die Ausbildung einer Schutzschicht bleibt somit aus. Dies erklärt, weshalb sich Bleifunde in saurem Milieu kaum erhalten. Unter anaerobischen Bedingungen und in Gegenwart von sulfatreduzierenden Bakterien bildet sich das schwarz gefärbte Bleisulfid (PbS).

Dank der an der Atmosphäre oder auch während der Bodenlagerung gebildeten passivierenden Korrosionsschicht sind Bleiobjekte in der Regel stabil und stellen bei korrekter Aufbewahrung keine besonderen Probleme bezüglich ihrer Erhaltung.²¹ Turgoose betont, dass bei archäologischem Blei nach der Bergung auftauchende Probleme weder auf die innere Struktur, noch auf die Zusammensetzung zum Zeitpunkt der Grabung zurückzuführen sind, sondern vielmehr auf eine spätere Kontamination der betroffenen Objekte mit korrosionsauslösenden Substanzen.²²

2.2.2 Ursachen und Verlauf aktiver Korrosion

In Gegenwart von organischen Säuren tritt bei Bleiobjekten eine besonders aggressive Korrosionsform auf, die meist als aktive Korrosion bezeichnet wird.²³ Diese zeichnet sich durch einen rasch fortschreitenden Korrosionsprozess aus, der im Extremfall zur vollständigen Zerstörung der betroffenen Bleiobjekte führt, falls nicht rechtzeitig geeignete Stabilisierungsmassnahmen ergriffen werden.

Die Auslöser dieser speziellen Korrosionsform sind niedrigmolekulare organische Säuren. Organische Säuren oder deren Ausgangsstoffe können von einer Vielzahl von Materialien an die Umgebung abgegeben werden, beispielsweise von Holz und Holzprodukten, von Farben, Klebstoffen oder Textilien. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis eines beschleunigten Korrosionstestes und veranschaulicht eindrücklich den korrosiven Effekt diverser Materialien auf Blei. Die im Zusammenhang mit aktiver Bleikorrosion meistgenannten Schadstoffe im musealen Bereich sind Formaldehyd (Methanal), Ameisensäure und Essigsäure.²⁴ Neuere Untersuchungen zeigten, dass Formaldehyd, entgegen früherer Annahmen, auch bei hohen Konzentrationen

17 MacLeod et al. 1996; Turgoose 1985.

18 Mottner 1998, S.101.

19 Graedel 1994, S.923.

20 Turgoose 1985, S.21.

21 Cronyn 1990, S.207.

22 Turgoose, 1985, S.24.

23 In älteren Publikationen wird in diesem Zusammenhang auch der Begriff "Bleifrass" verwendet.

24 Degrieny et al. 1999; Tétreault et al. 1998; Thickett et al. 1998; Raychaudhuri et al. 2000.

Bereich zwischen Metall und Korrosionsschicht statt (Abb. 3). In der Folge bilden sich neue Risse, Teile der bisher schützenden Korrosionsschicht aus stabilen Bleiverbindungen werden abgesprengt. Durch die nach innen fortschreitende Korrosion kommt es zu einer starken Kraterbildung auf der Metalloberfläche. Aus den verschiedenen Schadensvorgängen resultiert schliesslich ein Verlust an Oberflächendetails. Dies bringt eine erschwerte Lesbarkeit wichtiger Objektinformationen mit sich (Dekors, Inschriften, Objektform) sowie generell eine starke Beeinträchtigung des Erscheinungsbildes führt.

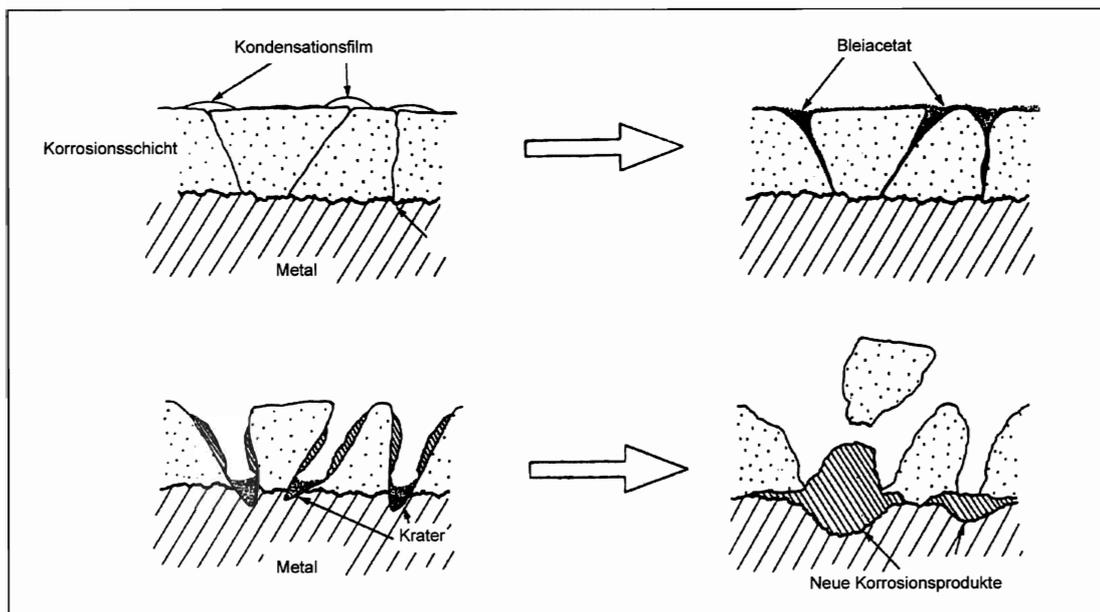


Abb. 3: Schematische Darstellung des Korrosionsmechanismus von Blei unter Einwirkung von organischen Säuren (Beispiel Essigsäure).²⁸

Die typischen Anzeichen aktiver Bleikorrosion in einem frühen Stadium sind weiss gefärbte, pulverige Korrosionsprodukte (basisches Bleicarbonat), die kaum an der Oberfläche haften und zu Beginn als isolierte, punktförmige Ausblühungen in Erscheinung treten (Abb. 4). Mit



Abb. 4: Typisches Erscheinungsbild aktiver Bleikorrosion in einem frühen Stadium.

Fortschreiten der aktiven Korrosion werden immer weitere Teile der Oberfläche mit Korrosionsprodukten überzogen, bis schliesslich die gesamte Oberfläche in pulveriges basisches Bleicarbonat umgewandelt ist und kaum mehr über einen Zusammenhalt verfügt. Eine solche Oberfläche ist äusserst empfindlich gegenüber jeglicher mechanischen Einwirkung. Bei Objektmanipulationen lässt sich ein Substanzverlust in der Regel nicht verhindern lässt.

Bei der Behandlung von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion geht es somit darum, den zyklischen Korrosionsmechanismus aufzuhalten, die Oberfläche zu konsolidieren, sowie insgesamt die Lesbarkeit des Objektes zu verbessern.

²⁸ Degriigny et al. 1999, S.158.

2.3 Stabilisierungsmethoden für Bleiobjekte mit aktiver Korrosion

Stabilisierungsmassnahmen haben zum Ziel, Schadensprozesse aufzuhalten oder zumindest soweit zu verlangsamen, dass die Erhaltung eines Objektes auf längere Sicht sichergestellt werden kann. Dabei ist entscheidend, sämtliche für den Schadensprozess verantwortliche Ursachen zu berücksichtigen. Grundsätzlich lassen sich zwei Ansätze unterscheiden, wenn es darum geht, ein Objekt zu stabilisieren. Erstens Stabilisierungsmassnahmen, die nicht auf das Objekt selber, sondern auf seine Umgebung abzielen, beispielsweise auf Klima- und Aufbewahrungsbedingungen und zweitens solche, die auf das Objekt selber einwirken. Im Fall aktiver Bleikorrosion können Stabilisierungsmassnahmen nur Erfolg haben, wenn beide Ansätze gleichermaßen berücksichtigt werden. Zum einen müssen korrosive Materialien konsequent aus der Umgebung von Bleiobjekten entfernt werden, zum anderen ist es unumgänglich, Objekte mit aktiver Korrosion mit Hilfe geeigneter Verfahren zu stabilisieren.

Falls umfassende Stabilisierungsmassnahmen nicht umgehend realisierbar sind, muss auf temporäre Lösungen zurückgegriffen werden. Durch eine trockene Lagerung unter 40% relativer Luftfeuchte lässt sich aktive Bleikorrosion aufhalten.²⁹ Die Aufbewahrung gefährdeter Objekte unter inertem Gas stellt eine weitere Möglichkeit dar.³⁰ Mit Hilfe von Absorbermaterialien lässt sich die Schadstoffkonzentration in der Atmosphäre wirksam reduzieren.³¹ Der Einsatz von Korrosionsinhibitoren scheint ebenfalls erfolgversprechend.³² Sinnvollerweise kommen mehrere dieser Methoden kombiniert zur Anwendung.

Vor dem Hintergrund der Forderung nach Reversibilität und minimalen Eingriffen in der Konservierung-Restaurierung sind solche Stabilisierungsmassnahmen, die nicht mit Materialveränderungen am Objekt selber verbunden sind, grundsätzlich vorzuziehen. Allerdings bleibt das eigentliche Problem latent, nämlich die Schadstoffe in der Atmosphäre und die instabilen Bleiverbindungen innerhalb der Korrosionsschicht (Bleiacetate und Bleiformiate). Sobald sich die oben genannten Bedingungen ungünstig verändern, setzt sich der Schadensprozess fort. Mit den erwähnten Massnahmen allein lässt sich aktive Korrosion somit auf lange Sicht kaum wirksam verhindern. Zudem macht die pudrige Oberflächenbeschaffenheit eine Behandlung zwingend nötig, sollen Objektmanipulationen ohne Substanzverlust wieder möglich werden.

Bei den in der Literatur beschriebenen Stabilisierungsverfahren lassen sich zwei Lösungsansätze unterscheiden. Eine Stabilisierung lässt sich erreichen, indem die für die beschleunigte Bleikorrosion verantwortlichen Stoffe (leicht lösliche, organische Bleiverbindungen) vollständig entfernt werden oder indem diese mit Hilfe eines Reduktionsverfahrens *in situ* in stabile Bleiverbindungen, beziehungsweise in metallisches Blei umgewandelt werden. Mit den sogenannten konsolidierenden Reduktionsverfahren lässt sich neben der chemischen Stabilisierung zusätzlich eine Verbesserung der mechanischen Stabilität erreichen.

²⁹ Tétreault et al. 1998, S.27.

³⁰ Preusser 1983, S.735.

³¹ Cronyn 1990, S.208.

³² Degriigny 1997, S.35; Tétreault et al. 1998, S.27.

2.3.1 Entfernung der Korrosionsprodukte

Die vollständige Entfernung der für die beschleunigte Bleikorrosion verantwortlichen Stoffe scheint die naheliegendste Stabilisierungsmethode zu sein. Tatsächlich ist sie jedoch mit grossen Nachteilen verbunden. Wegen der schwierigen Erreichbarkeit ist eine selektive Entfernung der instabilen Bleiacetate und Bleiformiate kaum möglich. Ältere Stabilisierungsmethoden zielen daher darauf ab, sämtliche Korrosionsprodukte bis auf den metallischen Kern zu entfernen, um so eine Stabilisierung zu erreichen. Dazu wurden mechanische, chemische, elektrochemische und elektrolytische Verfahren vorgeschlagen. Oft wird in den entsprechenden Publikationen nicht genau zwischen den Begriffen Stabilisierung, Reinigung und Freilegung unterschieden. Da Stabilisierungsmassnahmen in erster Linie als substanzerhaltende Massnahmen aufzufassen sind, muss die vollständige Entfernung aller Korrosionsprodukte grundsätzlich kritisch beurteilt werden, handelt es sich doch dabei um einen massiven und irreversiblen Eingriff. Bei Bleiobjekten kommt es innerhalb der Korrosionsschicht nicht zur Ausbildung einer differenzierten Stratigraphie, die es erlauben würde das ursprüngliche Oberflächenniveau zu bestimmen oder sogar eine originale Oberfläche freizulegen.³³ Trotzdem ist in der Korrosionsschicht in der Regel ein Maximum an Oberflächeninformation erhalten.³⁴ Der mit der vollständigen Entfernung aller Korrosionsprodukte verbundene Substanz- und Informationsverlust lässt sich heute, wo alternative Verfahren zur Verfügung stehen, nur noch in ganz bestimmten Fällen rechtfertigen.

Die zahlreichen Stabilisierungsverfahren, die auf eine vollständige Entfernung aller Korrosionsprodukte abzielen werden hier nicht weiter thematisiert, da sich bei diesen Verfahren die Problematik organischer Überzüge nicht stellt.³⁵

2.3.2 Konsolidierende Reduktionsverfahren

Bei der sogenannten konsolidierenden Reduktion werden die Korrosionsprodukte nicht vom Objekt entfernt, sondern in situ zu metallischem Blei reduziert. Auch die instabilen organischen Bleiverbindungen werden dabei zu metallischem Blei umgewandelt, der zyklische Korrosionsprozess der aktiven Korrosion kommt zum Stillstand. Neben der Stabilisierung wird mit dieser Methode zusätzlich eine Festigung der Objektoberfläche erreicht.

| | | | |
|-----------------|---|-----------------------------|---------|
| Anodenprozess | $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{\text{n}+} + \text{n e}^-$ | Metallauflösung (Oxidation) | (Gl. 3) |
| Kathodenprozess | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | Sauerstoffreduktion | (Gl. 4) |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ | | |
| | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | Wasserstoffionenreduktion | (Gl. 5) |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | | |

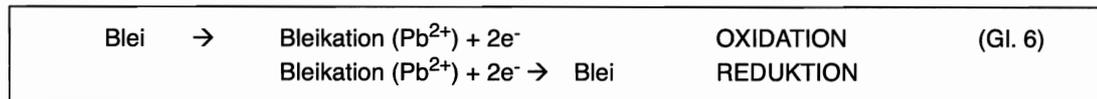
Die Korrosion von Blei lässt sich, wie die Korrosion anderer Metalle auch, als elektrochemischer Prozess auffassen, der in zwei Teilreaktionen an der Metalloberfläche abläuft: eine anodische Reaktion, bei der es zur Auflösung des Metalles kommt (Gl. 3) und eine kathodische Reaktion, bei der entweder Sauerstoff reduziert (Gl. 4) oder Wasserstoff gebildet wird (Gl. 5).

³³ Bertholon 2000.

³⁴ Cronyn 1990, S.204.

³⁵ Methoden zur vollständigen Entfernung aller Korrosionsprodukte werden unter anderem vorgestellt bei Green 1989, Lane 1979 oder Stambolov et al. 1988.

Bei der konsolidierenden Reduktion wird der Anodenprozess, also die Auflösung des Metalles und die Bildung von Bleikationen, durch Zuführen externer Energie wieder rückgängig gemacht (Gl. 6).³⁶ Obwohl Oxidation und Reduktion als Umkehrfunktionen voneinander verstanden werden können, sind viele Vorgänge der Metallkorrosion tatsächlich irreversibel.³⁷ Die ursprüngliche Metallstruktur lässt sich durch die Reduktion der Korrosionsprodukte zurück



zu metallischem Blei nicht wiederherstellen. Reduzierte Bleioberflächen weisen eine ähnliche Morphologie auf wie die korrodierten Bereiche im Vorzustand. Die konsolidierende Wirkung der Behandlung resultiert aus der vollständigen Reduktion sämtlicher Korrosionsprodukte zu metallischem Blei. Die Kohäsion zwischen den so entstandenen Bleipartikeln ist zwar immer noch relativ gering, aber doch deutlich besser als die Kohäsion zwischen den pulvrigen Korrosionsprodukten vor der Reduktion. Trotzdem ist in einigen Fällen eine zusätzliche Festigung der Oberfläche mit einem geeigneten Festigungsmittel unumgänglich.³⁸ Sehr kritisch muss man die mechanische Nachbehandlung (Verdichtung) der reduzierten, porösen Oberfläche beurteilen. Einerseits wird dadurch die Oberflächenstruktur drastisch verändert, ohne sich dabei der ursprünglichen Situation anzunähern. Andererseits ist das Risiko von neuen mechanischen Schäden sehr gross. Die von verschiedenen Autoren erwähnte Praxis, reduziertes Blei von der Oberfläche mechanisch zu entfernen stellt einen entscheidenden Vorteil dieser Stabilisierungsmethode, nämlich den, dass sie lediglich mit einem minimalen Materialverlust verbunden ist, in Frage und sollte deshalb abgelehnt werden.³⁹

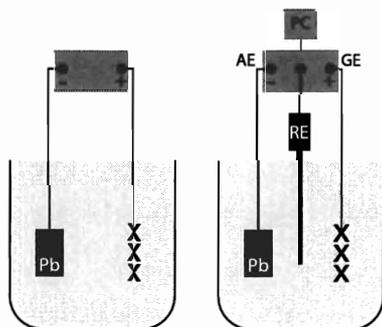


Abb. 5a

Abb. 5b

Das elektrolytische Verfahren der konsolidierenden Reduktion durch kathodische Polarisation wurde erstmals in den 60er Jahren von Organ⁴⁰ vorgestellt. Seither wurde die Methode wiederholt verbessert und Änderungen betreffend der verwendeten Elektrolyte sowie einzelner Behandlungsparameter wurden vorgeschlagen.⁴¹ Durch den Umstand, dass der Reduktionsprozess nur stattfinden kann, wenn das Objekt kathodisch mit einer externen Stromquelle verbunden ist, bietet sich eine gute Kontrollmöglichkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der gewählten Spannung und von der Stromdichte. Bei der sogenannten

galvanostatischen Reduktion wird mit einer vorgegebenen Stromdichte reduziert. Für dieses Verfahren ist bereits eine einfache Zweielektrodenanordnung ausreichend: das kathodisch geschaltete Objekt und Gegenelektrode (Abb. 5a). Bei vorgegebener Stromdichte lässt sich die Spannung jedoch nicht ausreichend kontrollieren und es kann zu einer Wasserstoffentwicklung am Objekt (Gl. 5) oder anderen unerwünschten Nebenreaktionen kommen.

³⁶ Nicht verwechselt werden darf die konsolidierende Reduktion mit dem als "normale" Reduktion bezeichneten Verfahren. Bei diesem wird eine so hohe Stromdichte gewählt, dass an der Grenzfläche zwischen dem metallischen Kern und den darüber liegenden Korrosionsprodukten Wasser reduziert wird, es bildet sich Wasserstoff (Gl. 5). Durch die Wasserstoffentwicklung entsteht ein hoher Druck und es kommt zur mechanischen Absprengung der Korrosionsprodukte beobachtet.

³⁷ Eggert 1994.

³⁸ Enderly et al. 1985, S.49.

³⁹ Guida et al. 1980, S.229; Nosek 1985, S.21; Werner 1966, S.96.

⁴⁰ Organ 1963.

⁴¹ Degrieny et al. 1999; Green 1989; Lane 1975 und 1979.

Mitte der 80er Jahre wurde in Frankreich ein neues Verfahren entwickelt, mit dem sich eine deutlich verbesserte Kontrolle und Effizienz der Behandlung erreichen lässt.⁴² Im Unterschied zu früheren Ansätzen, wird bei diesem Verfahren die Spannung konstant gehalten (potentiostatische Polarisation). Dies ist mit einer simplen Zweielektrodenanordnung nicht möglich, sondern erfordert ein weiteres Element, die sogenannte Bezugs- oder Referenzelektrode (RE) (Abb. 5b). Die Spannung wird während der Behandlung mit Hilfe eines Potentiostaten konstant auf einem zuvor experimentell bestimmten Sollwert gehalten. Während der oft mehrere Tage dauernden Behandlung lässt sich auf diese Weise exakt die für den Ablauf der angestrebte elektrolytischen Reaktion erforderlichen Spannung beibehalten. Die elektrolytische Reduktion im potentiostatischen Modus ermöglicht eine ausgesprochen schonende und kontrollierte Behandlung, wie sie mit anderen Verfahren nicht zu erreichen ist.

Mit dieser Technik konnten bisher zahlreiche Bleiobjekte erfolgreich stabilisiert werden. Eine Konsolidierung der pulverigen Oberfläche, sowie eine Verbesserung der optischen Lesbarkeit der Oberflächeninformationen werden ebenfalls beobachtet.⁴³ Als problematisch erweist sich bisher noch die Behandlung von gewissen Bleilegierungen, bei denen die idealen Behandlungsparameter erst noch ermittelt werden müssen. Andere Einschränkung in der Anwendbarkeit des Verfahrens sind Bleiobjekte mit organischen Überzügen. Diese besondere Problematik wird im nächsten Kapitel genauer dargestellt.

Nicht ausser Acht gelassen werden darf die Frage, was nach der erfolgreichen Stabilisierung mit dem Objekt weiter geschehen soll. Die reduzierte Bleioberfläche ist äusserst reaktiv und anfällig für eine erneute Kontamination mit korrosiven Stoffen, so dass ein Schutzüberzug angezeigt scheint. Verschiedene Autoren schlagen nach Beendigung des Reduktionsprozesses die elektrolytische Bildung eines anorganischen Schutzüberzuges als Alternative zu den üblicherweise verwendeten, organischen Überzügen vor. Bisher vorliegende Untersuchungen scheinen anorganischen Überzügen eine gute Schutzfunktion vor aktiver Korrosion zu attestieren.⁴⁴ Allerdings liegen bisher keine Untersuchungen vor, in der die Schutzwirkung von organische und anorganischen Überzügen systematisch verglichen werden. Anorganische Überzüge sind irreversibel und in vielen Fällen mit einer gewissen farblichen Veränderung der Objektoberfläche verbunden.

Eine konsolidierende Reduktion kann auch in gasförmigen Milieu stattfinden. Die Stabilisierung von Bleiobjekten mit Hilfe einer Wasserstoffplasmabehandlung wurde erstmals von Gottlieb und Sjörgen vorgestellt.⁴⁵ Atomarer Wasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, mit dem sich Bleicarbonate und organische Bleiverbindungen reduzieren lassen. In der Praxis erweist sich die plasmachemische Stabilisierung von Bleiobjekten jedoch als problematisch. Eine Hauptschwierigkeit besteht in der geringen Eindringtiefe des Plasmas. Bisher können lediglich dünne Korrosionsschichten erfolgreich reduziert werden. Die Plasmabehandlung wurde denn auch eher als ergänzendes Verfahren in Kombination mit einer elektrolytischen Reduktion vorgeschlagen.

42 Degriigny 1997 und Degriigny et al. 1999.

43 Carradice et al. 1994; Degriigny 1997 und Degriigny et al. 1999.

44 Gottlieb et al. 1993, S.769-770.

45 Gottlieb et al. 1993.

3. DIE PROBLEMATIK ORGANISCHER ÜBERZÜGE IM ZUSAMMENHANG MIT DER ELEKTROLYTISCHEN STABILISIERUNG

3.1 Organische Überzüge

3.1.1 Begriff und Funktion

Bei Überzügen auf Metallen wird gewöhnlich zwischen metallischen und nichtmetallischen Überzügen unterschieden. Nichtmetallische Überzüge lassen sich wiederum in organische und anorganische Überzüge unterteilen (Abb.6).

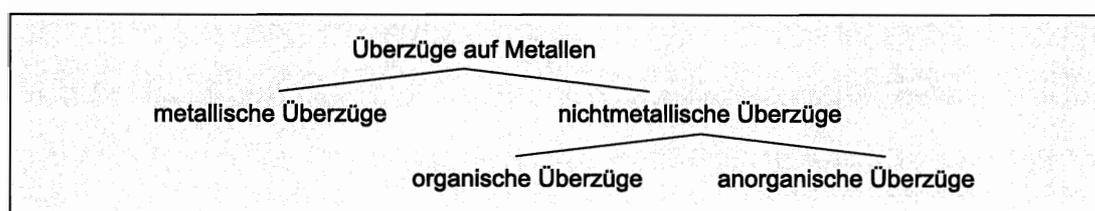


Abb. 6: Unterteilung der Überzüge auf Metallen.

- Metallische Überzüge, oft auch als metallische Beschichtungen bezeichnet, finden bei Blei kaum Anwendung. Vereinzelt wurden kleinere Bleiskulpturen verkupfert oder vergoldet.⁴⁶ Kommt es bei solchen Objekten zu aktiver Korrosion, so stellt sich im Zusammenhang mit einer elektrolytischen Stabilisierung eine andere Problematik als bei organischen Überzügen, da metallische Überzüge leitend sind und somit die elektrolytische Reduktion der Bleiverbindungen nicht wesentlich behindern. Metallische Überzüge sind Bestandteil des Objektes, ihre Entfernung kommt daher auch aus ethischer Sicht kaum in Frage. Das Hauptproblem, das bei solchen Objekten beobachtet wird, ist der Verlust an mechanischer Stabilität zwischen dem meist sehr dünnen, metallischen Überzug und dem darunter liegenden, korrodierenden Blei. Zwischen metallischem Überzug und Blei kann es durch Lokalelementbildung zu einer selektiven Korrosion kommen. Metallische Überzüge werden in dieser Arbeit nicht weiter thematisiert.

- Anorganische Überzüge werden entweder durch eine chemische oder elektrolytische Reaktion auf der Bleioberfläche gebildet. Beispielsweise lässt sich eine Bleioberfläche, als Anode geschaltet und in einer Lösung aus Schwefelsäure getaucht, elektrolytisch mit einer dünnen Schutzschicht aus Bleislufat versehen. Anorganische Überzüge auf Bleioberflächen sind vor allem in der industriellen Anwendung von Bedeutung, um eine Passivierung der Metalloberfläche zu erreichen. In der Konservierung-Restaurierung wurden anorganische Überzüge als wirksamere Alternative zu den üblicherweise verwendeten organischen Schutzüberzügen vorgeschlagen.⁴⁷

⁴⁶ Mottner 1998, S.101.

⁴⁷ Stambolov 1988, S.12 und S.42. Gottlieb et al. 1993, S.769.

⁴⁸ Koller und Baumer definieren den Begriff « organische Überzüge » auf Metallen bereits funktionsgebunden (Schutz- und Verschönerungsfunktion) und beschränken ihn zudem auf aufgestrichene Überzüge. Diese Definition, die bereits Funktion und Applikationsmethode festlegt, ist für die hier behandelte Problematik zu eng gefasst (Koller et al. 2000).

- Der Begriff organische Überzüge umfasst, unabhängig von der Funktion des Überzuges, alle organischen Materialien, die im Laufe der Zeit auf die Objektoberfläche aufgetragen wurden.⁴⁸ Ein Überzug bedeckt in der Regel die gesamte Objektoberfläche, oder bloss Teile davon. Mit der Präzisierung organische Überzüge soll der Begriff klar von den eben erwähnten metallischen und von anorganischen Überzügen abgegrenzt werden. In der vorliegenden Arbeit wird ausschliesslich auf die Problematik eingegangen, die sich im Zusammenhang mit organischen Überzügen stellt.

Organische Überzüge auf Bleiobjekten können unterschiedliche Funktionen erfüllen.

- Schutzüberzug: Am weitesten häufigsten werden organische Überzüge als Schutzüberzug verwendet. Der an der Oberfläche aufgetragene Schutzüberzug bildet dabei eine physikalische Barriere, welche die Reaktion des Metalles mit der Atmosphäre verhindern, beziehungsweise reduzieren, sowie die Oberfläche vor Eindringen von Schmutz bewahren soll.

Im Alltagsbereich werden Bleigegegenstände kaum mit Schutzüberzügen versehen, da sich an der Atmosphäre auf blanken Bleioberflächen sehr rasch ein passivierende Schutzschicht aus Bleiverbindungen bildet. Im musealen Bereich haben organische Schutzüberzüge für Bleiobjekte hingegen eine grosse Bedeutung.

- Festigungsmittel: Gealterte und stark korrodierte Bleiobjekte besitzen oft nur noch eine reduzierte mechanische Stabilität. Kommt es zu aktiver Korrosion, wird die Objektoberfläche in pudriges und kaum haftendes basisches Bleicarbonat umgewandelt bis schliesslich alles Metall umgesetzt ist und das Objekt völlig zu zerfallen droht. Bisweilen wurde versucht, durch eine Festigung der Oberfläche oder eine Volltränkung den Substanzverlust aufzuhalten und das Objekt wieder manipulierbar zu machen. Applikationsmethoden für organische Überzüge zur Festigung der Objektoberfläche sind Auftragen mit dem Pinsel, Aufsprühen oder Immersion.

- Trennmittel: Daneben werden organische Überzüge auch als Trennmittel bei der Anfertigung von Kopien eingesetzt. Dem Überzug kommt dabei lediglich eine temporäre Funktion zu. Er soll das Eindringen des Abformmaterials verhindern und die anschliessende Entformung des Originals erleichtern. In der Praxis werden Trennmittel nach der Abformung jedoch häufig nicht oder nur unvollständig entfernt und bleiben als Verunreinigungen auf dem Objekt zurück.

- Dekorative Funktion: Schliesslich können organischen Überzügen als transparente oder auch eingefärbte Überzüge eine dekorative Funktion erfüllen. Polychrome Fassungen fallen zwar ebenfalls unter den oben definierten Begriff organischer Überzüge. Sie werden hier aber nicht weiter thematisiert, da sie Teil des Objektes sind und daher kaum von der Oberfläche entfernt werden.

⁴⁸ Koller und Baumer definieren den Begriff « organische Überzüge » auf Metallen bereits funktionsgebunden (Schutz- und Verschönerungsfunktion) und beschränken ihn zudem auf aufgestrichene Überzüge. Diese Definition, die bereits Funktion und Applikationsmethode festlegt, ist für die hier behandelte Problematik zu eng gefasst (Koller et al. 2000).

3.1.2 In der Literatur erwähnte Überzüge für Bleiobjekte

Um einen möglichst umfassenden Überblick über die in der Vergangenheit bei Bleiobjekten angewendeten organischen Überzüge zu erhalten, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Insgesamt 36 Beiträge aus dem Bereich der Metallkonservierung wurden dazu ausgewertet. Eine Auswahl entsprechender Stellen findet sich im Anhang in Form einer Zitatsammlung (Anhang 8.2). Die Ergebnisse der Literaturrecherche dienen als Grundlage einerseits, für die Bestimmung in Frage kommender Reinigungsmethoden, andererseits um repräsentative Produkte für die in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen auszuwählen. Allerdings gilt zu bedenken, dass die in der Literatur genannten Produkte und Behandlungen nicht zwangsläufig diejenigen sein müssen, die in der Praxis auch tatsächlich am häufigsten verwendet wurden. Vermutlich galt gerade das Auswählen und Auftragen eines Schutzüberzuges lange Zeit als eher unwesentlicher Behandlungsschritt und wurde in Publikationen entsprechend selten ausdrücklich erwähnt.

Eindeutig am häufigsten kamen organische Überzüge als Schutzüberzug zum Einsatz. Neben der Schutzfunktion wird in einigen Artikeln auch auf den Festigungseffekt hingewiesen, der sich durch Auftragen eines organischen Überzuges erreichen lässt. Hinweise auf die Verwendung von organischen Überzügen als Trennmittel im Zusammenhang mit der Anfertigung von Kopien wurden in den ausgewerteten Beiträgen hingegen keine gefunden.⁴⁹ Solche Hinweise finden sich wahrscheinlich eher in der Fachliteratur, die sich speziell mit der Anfertigung von Kopien befasst und weniger in den hier ausgewerteten Artikeln aus dem Bereich Metallkonservierung.

Um bereits im Vorfeld der praktischen Untersuchungen eine sinnvolle Auswahl und Eingrenzung in Frage kommender Reinigungsmethoden machen zu können, ist es hilfreich zu wissen, welche Produkte auf Bleiobjekten besonders häufig zur Anwendung kamen. Rathgen erwähnt Methoden zur Entfernung alter Überzüge aus Vaseline und Paraffin.⁵⁰ Seinen Angaben nach zu schließen, kamen ausserdem Wachse, natürliche Harze sowie Leinölüberzüge und bereits auch Celluloselacke auf Bleiobjekten zur Anwendung. Leinöl oder andere trocknende Öle wurden offenbar nur vereinzelt gebraucht und tauchen später in der Literatur nicht mehr auf. Den zahlreichen Hinweisen nach zu schließen, wurden sehr häufig Wachse gewählt, wenn es darum ging, Bleiobjekte mit einem Schutzüberzug zu versehen oder eine Festigung der Oberfläche zu erreichen. Dabei ist eine deutliche Entwicklung erkennbar von den Naturprodukten (Bienenwachs) hin zu den synthetischen Wachsen (Paraffine und mikrokristalline Wachse). Natürliche Harze stellen eine weitere wichtige Gruppe von organischen Überzügen auf Bleiobjekten dar. Vor allem Schellacküberzüge werden in mehreren Beiträgen genannt. Organ empfiehlt Schellack als geeignetes Mittel, um pulvrige Oberflächen von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion temporär zu festigen.⁵¹ Auch nach dem Aufkommen verschiedener synthetischer Klarlacke, wurden natürliche Harze weiter verwendet. Nitrocelluloselacke wurden auf Bleiobjekten vor allem häufig eingesetzt. Vereinzelt werden auch Polyvinylacetate, Polyester- und Epoxydharze genannt. Seit den 80er Jahren haben sich bei den Klarlacken vor allem die Acrylate durchgesetzt.

⁴⁹ Eine Untersuchung von 116 Bleiobjekten aus der numismatischen Sammlung des National Museum of Finland zeigte, dass mehrere Objekte Reste einer wachsartigen, organischen Substanz an der Oberfläche aufwiesen. Dabei handelte es sich vermutlich entweder um Reste eines Trennmittels oder um Reste des verwendeten Abformmaterials.

⁵⁰ Rathgen 1924, S.107-108.

⁵¹ Organ 1977, S.135.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der Vergangenheit eine ziemlich breite Palette von Produkten auf Bleiobjekten angewendet wurde. Heute werden als Oberflächenschutz und zur Festigung von Bleiobjekten fast ausschliesslich Acrylate (vor allem Paraloid B-72) und Wachse eingesetzt, insbesondere die mikrokristallinen Wachse (vor allem Cosmoloid 80H). Die Ergebnisse der Literaturrecherche sind nicht zuletzt auch aus restaurierungsgeschichtlicher Sicht interessant. So lässt sich beispielsweise ein klarer Trend von Naturprodukten hin zu halbsynthetischen und synthetischen Produkten aufzeigen. Deutlich wird auch die immer stärkere Gewichtung der konservatorischen Forderung nach Reversibilität und Langzeitstabilität bei der Produktwahl.

3.1.3 Zur Effizienz von Schutzüberzügen

Da es sich bei organischen Überzügen in den weitaus meisten Fällen um Schutzüberzüge handelt, stellt sich im hier diskutierten Zusammenhang die Frage, wie wirksam solche Überzüge überhaupt das Entstehen von aktiver Korrosion verhindern können. Mehrere vergleichende Untersuchungen kamen dabei zum Schluss, dass organische Überzüge langfristig keinen Schutz bieten, wenn Bleiobjekte in der Umgebung von korrosionsfördernden Stoffen aufbewahrt werden.⁵² Der Grund dafür liegt darin, dass die untersuchten Überzüge alle

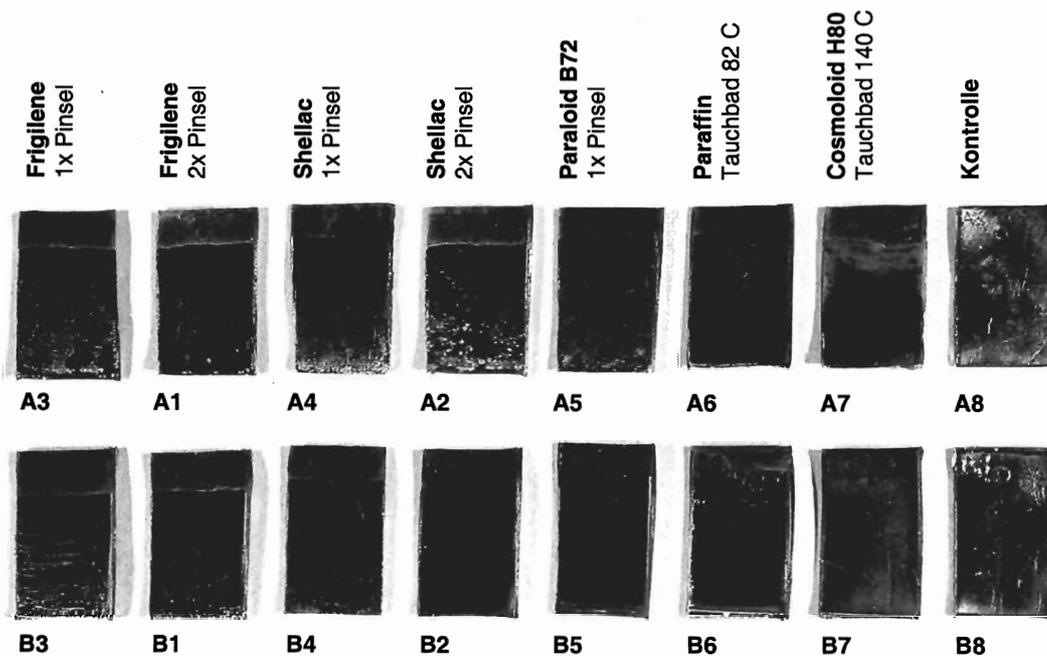


Abb. 7: Ergebnis eines beschleunigten Korrosionstestes für Blei. Zwei identische Serien (Serie A und Serie B) wurden während sechs Tagen korrosiven Essigsäuredämpfen ausgesetzt, um die Effizienz verschiedener organischer Überzüge zu untersuchen. Eine gute Schutzwirkung zeigt vor allem Cosmoloid 80H. Das Auftragen von zwei Schutzschichten bietet einen verbesserten Schutz.

⁵² Gottlieb et al. 1993; Green 1989; Lane 1997 und 1987; Mourey et al. 1993.

in geringem Mass durchlässig für korrosive Gase, Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlendioxid sind. Mit der Zeit dringen diese zur Metalloberfläche vor und der Korrosionsprozess setzt sich in Gang.⁵³ Lane weist darauf hin, dass bestimmte organische Überzüge selber korrosiv auf Blei wirken können.⁵⁶ Als relativ effiziente Schutzüberzüge auf Blei haben sich sowohl Acrylate (beispielsweise Paraloid B72), als auch verschiedene synthetische Wachse erwiesen, wobei das oft verwendete Cosmoloid 80H in der Schutzwirkung kontrovers beurteilt wird.⁵⁷ Die in eigenen Tests erhaltenen Resultate weisen in eine ähnliche Richtung wie die in der Literatur gefundenen Einschätzungen. Bei sehr hoher Schadstoffkonzentration wurde bei allen getesteten organischen Überzügen aktive Korrosion beobachtet (Abb. 7 und Abb. 16).

Das Aufbringen von Schutzüberzügen stellt in vielen Fällen trotzdem eine sinnvolle Massnahme dar, um Bleiobjekte vor Verunreinigungen während Objektmanipulationen zu schützen und den Zutritt von korrosiven Stoffen in der Atmosphäre bestmöglich zu verhindern. Insbesondere nach einer elektrolytischen Reduktion ist das Aufbringen eines Oberflächenschutzes angebracht, um die sehr reaktive Metalloberfläche vor einer erneuten Kontamination mit korrosiven Stoffen zu schützen. Präventiven Massnahmen muss im Zusammenhang mit der Aufbewahrung von Bleiobjekten jedoch immer oberste Priorität eingeräumt werden.

3.1.4 Fallbeispiel eines gealterten organischen Überzuges auf einem Bleiobjekt mit aktiver Korrosion

Anhand eines Beispielen soll illustriert werden, wie sich ein gealterter organischer Überzug auf

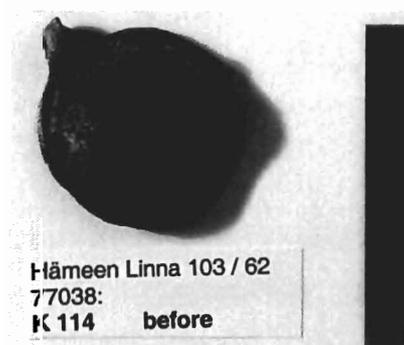


Abb. 8: Ein Bleisiegel aus dem finnischen Nationalmuseum mit deutlichen Zeichen einer aktiven Korrosion.

einem Originalobjekt mit aktiver Korrosion präsentieren kann. Abbildung 8 zeigt ein Bleisiegel aus der numismatischen Sammlung des finnischen Nationalmuseums. Die an der Oberfläche sichtbaren, weiss gefärbten Korrosionsprodukte von pulvriger, teilweise auch eher körniger Konsistenz sind eindeutige Anzeichen einer aktiven Bleikorrosion. Wichtige Oberflächendetails, wie beispielsweise die noch erhaltenen Bereiche einer Inschrift, sind unmittelbar ihrer Erhaltung gefährdet, sollte die korrosionsbedingte Umsetzung der Oberfläche in schlecht haftende Korrosionsprodukte weiter fortschreitet (Abb. 9).

Eine genauere Untersuchung unter dem Binokular zeigte, dass Teile der Objektoberfläche von einem gealterten Schutzüberzug bedeckt sind (Abb. 10). Mit Hilfe einer FTIR-Analyse konnte der Überzug als Polyvinylacetat (PVAC) identifiziert werden. Zu welchem Zeitpunkt der Schutzüberzug aufgebracht wurde, lässt sich nicht mehr mit Sicherheit bestimmen, sehr wahrscheinlich jedoch Ende der 50er Jahre.⁵⁶ Der Überzug ist sehr stark gealtert und nur noch in Überresten vorhanden, die sich an vielen Stellen teilweise von der Oberfläche losgelöst haben. Die Schutzfunktion des Überzuges ist eindeutig nicht mehr gegeben. Da beim Abbau

⁵³ Gottlieb et al. 1993. S.768.

⁵⁴ Lane 1979.

⁵⁵ Green 1989.

⁵⁶ Persönliche Mitteilung Pia Klaavu, Conservation Department of the National Museum of Finland.

von Polyvinylacetat Essigsäure freigesetzt wird, muss zudem angenommen werden, dass die noch verbleibenden Reste korrosionsfördernd wirken.



Abb. 9: Detailaufnahme des Bleisiegels (Randbereich Vorderseite).

(Abbildungsmaßstab ca. 6:1)

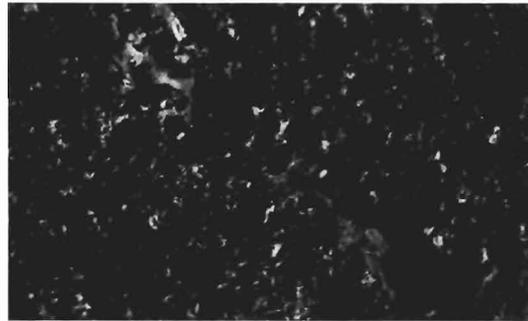


Abb. 10: Detailaufnahme des stark gealterten und teilweise losgelösten Überzuges, der als Polyvinylacetat identifiziert werden konnte.

(Abbildungsmaßstab ca. 25:1)

Wegen der beobachteten aktiven Korrosion drängt sich eine Stabilisierung des Objektes auf. Um den Verlust wichtiger Oberflächendetails zu verhindern, die zum Teil bloss noch in den schlecht haftenden, pulvrigen Korrosionsprodukten erhalten sind, ist eine konsolidierende Behandlung der Oberfläche nötig. Schliesslich ist auch die Entfernung des gealterten, nicht mehr schützenden Überzuges angezeigt, da Polyvinylacetat korrosiv auf Blei wirken kann, vor allem aber, um die während der elektrolytischen Stabilisierung beobachteten Probleme zu vermeiden.

3.2. Während der potentiostatischen Reduktion beobachtete Phänomene und Konsequenz

Bei der potentiostatischen Reduktion von instabilen Objekten mit organischen Überzügen wurden wiederholt die folgenden zwei Probleme beobachtet.⁵⁷ Erstens lässt sich in solchen Fällen meist keine vollständige Reduktion sämtlicher Korrosionsprodukte erreichen, zweitens kommt es oft zu Oberflächenverlusten, da sich Teile des Überzuges während der Behandlung ablösen und dabei Material von der Oberfläche mitgerissen wird. Diese beiden Phänomene gefährden unmittelbar das angestrebte Behandlungsziel. Bei einer unvollständigen Reduktion besteht das Risiko, dass noch instabile organische Bleiverbindungen im Objekt verbleiben und die aktive Korrosion somit nicht gestoppt ist. Ausserdem ist der angestrebte Konsolidierungseffekt bei einer unvollständigen Reduktion geringer. Der Substanzverlust an der Oberfläche, der durch das Ablösen von Teilen des Überzuges verursacht wird gefährdet schliesslich ein weiteres Behandlungsziel, nämlich die Erhaltung der Korrosionsprodukte in ihrer Lage und damit die darin erhaltenen Oberflächeninformationen.

⁵⁷ Persönliche Mitteilung Christian Degringy, EVTEK Institute of Art and Design, Vantaa.

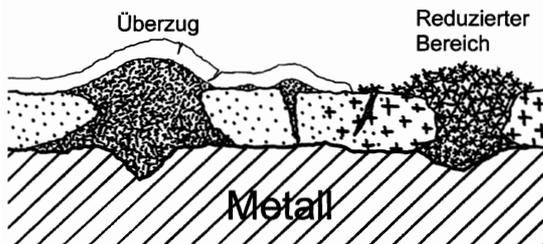


Abb. 11: Schematische Darstellung des Phänomens der unvollständigen elektrolytischen Reduktion. Der Bereich links ist wegen des Überzugs isoliert, es kann keine Reduktion stattfinden.

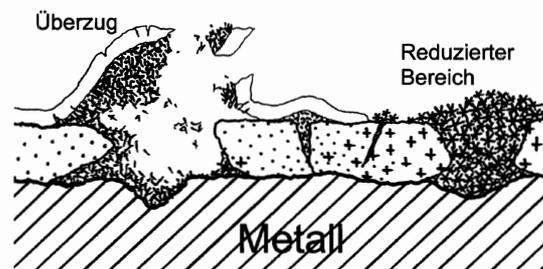


Abb. 12: Schematische Darstellung des Oberflächenverlustes. Teile des Überzuges lösen sich ab und reißen lockere Korrosionsprodukte mit.

Das erste Phänomen, die unvollständige Reduktion der Korrosionsprodukte, ist mit ziemlicher Sicherheit darauf zurückzuführen, dass organische Überzüge als elektrische Isolationsschicht wirken. Elektrolyt und Korrosionsprodukte sind durch eine elektrisch nichtleitende Schicht voneinander isoliert. Damit wird ein Elektronenfluss verunmöglicht und folglich bleibt die Reduktion der Korrosionsprodukte aus (Abb. 11).

Das Problem das sich durch das Ablösen von Teilen des organischen Überzuges stellt ist je nach Überzugstyp und Erhaltungszustand der Oberfläche mehr oder weniger ausgeprägt. Wie es im Einzelfall genau zur Ablösung kommt, ist noch unklar. Eine Wasserstoffentwicklung als Ursache kann jedoch ausgeschlossen werden, da die bei der potentiostatischen Reduktion gewählte Spannung für diese Reaktion zu niedrig ist. Möglicherweise spielen während der Reduktion auftretende mechanische

Spannungen eine Rolle, bedingt etwa durch Volumenveränderungen bei der Reduktion von Bleiverbindungen zu metallischem Blei. Der mit der Ablösung verbundene Substanzverlust ist auf die sehr geringe Kohäsion der pulverigen Korrosionsprodukte zurückzuführen. Ist die Haftung der Korrosionsprodukten am Überzug grösser als die Kohäsion innerhalb der Korrosionsschicht, kommt es unweigerlich zu einem Substanzverlust, wenn sich Teile des Überzuges lösen (Abb. 12). Abhängig von der Adhäsion zwischen Bleioberfläche, beziehungsweise Korrosionsprodukten und Film kommt es je nach verwendetem Überzug eher zu einer Ablösung. Green etwa weist darauf hin, dass Schellack schlecht auf korrodierten Bleioberflächen haftet und zum Ablösen neigt (Abb.13). Überzüge aus Cosmoloid 80H besitzen lediglich eine schwache Adhäsion auf Bleioberflächen.⁵⁸

Die beiden oben beschriebenen Phänomene wurden bei der potentiostatischen Reduktion von originalen Objekten wiederholt beobachtet und bildeten den eigentlichen Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.⁵⁹ In eigenen Versuchen mit Porbekörpern konnten diese beiden Phänomene ebenfalls beobachtet werden (vgl. Anhang 8.5). Das Ablösen von Teilen des Filmes während der potentiostatischen Reduktion trat dabei nur vereinzelt und nur bei Schellacküberzügen auf (Abb. 13).

⁵⁸ Green 1989, S.125

⁵⁹ Persönliche Mitteilung Christian Degrigny, EVTEK Institute of Art and Design, Vantaa.

Das Problem der unvollständigen Reduktion der Korrosionsprodukte in Anwesenheit eines organischen Überzuges trat im Verlauf der durchgeführten Tests hingegen sehr deutlich zum Vorschein. Abbildung 14 zeigt die Oberfläche eines Probeplättchens nach einer nur teilweise erfolgreichen potentiostatischen Reduktion der Korrosionsprodukte. Die Reduktion verlief unvollständig, weil grosse Bereiche der Oberfläche mit einem Überzug bedeckt und die

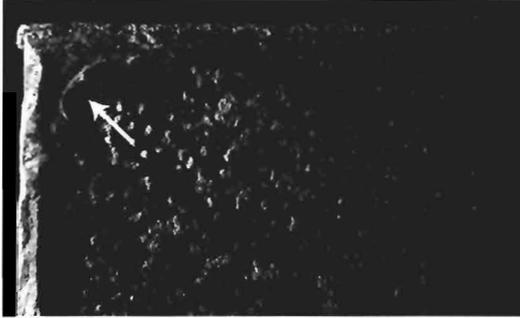
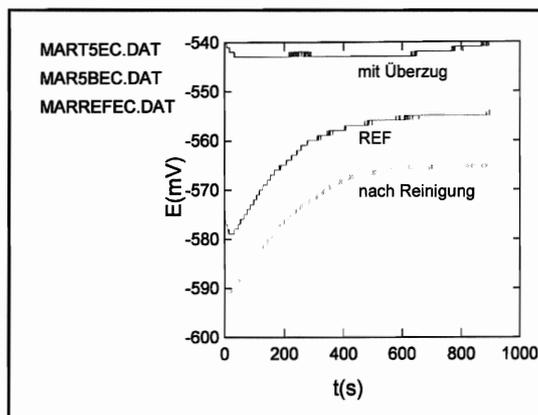


Abb. 13: Detailaufnahme eines Probeplättchens (Probe 02 der Hauptserie) nach der potentiostatischen Reduktion. Die Probe wurde zuvor mit einem Schellack Überzug versehen und in Essigsäuredämpfen korrodiert. Während der Reduktion lösten sich Bereiche des Schellackfilmes ab (siehe Pfeil).



Abb. 14: Detailaufnahme eines Probeplättchens (Probe 05 der Hauptserie) nach der potentiostatischen Reduktion. Die Probe wurde zuvor mit einem Frigilene Überzug versehen und in Essigsäuredämpfen korrodiert.

Korrosionsprodukte in diesen Bereichen somit isoliert waren (dunkel gefärbte Bereiche). Dort wo der Überzug vor der Reduktion entfernt worden war, konnte hingegen eine vollständige Reduktion der vorher weiss-gelblich gefärbten, punktförmig angeordneten Korrosionsprodukte zurück zu metallischem Blei erfolgen. Die reduzierten Korrosionsprodukte sind als hell gefärbte, metallisch glänzende Bereiche erkennbar.



Neben optischen Beobachtungen zeigten auch die während den Tests gemachten elektrolytischen Messungen klar auf, dass organische Überzüge eine vollständige Reduktion aller Korrosionsprodukte verunmöglichen (Anhang 8.5). Abbildung 15 zeigt ein Beispiel einer solchen Messung.

Abb. 15: Spannung-Zeit Kurven ($E_{\text{corr}}=f(t)$) eines mit einem Frigilene Überzug versehenen Testplättchens vor der Reinigung und nach der Reinigung (Probe 05 der Hauptserie). Die Kurve in der Mitte stellt die Spannungs-Zeit Kurve eines Bleiplättchens mit blanker Oberfläche dar (Referenz). Die Messung zeigt, dass die Oberfläche durch den Frigilene Überzug isoliert ist, die Spannung bleibt praktisch unverändert. Nach der Reinigung zeigt dieselbe Probe ein Verhalten wie es normalerweise bei blanken Bleioberflächen beobachtet wird.

Zusammenfassend kann bezüglich der Problematik organischer Überzüge im Zusammenhang mit der Stabilisierung durch potentiostatische Reduktion folgendes festgehalten werden:

- Organische Überzüge wirken isolierend und verhindern somit einen Stromfluss zwischen Korrosionsprodukten und Elektrolyt. Eine erfolgreiche und vollständige Reduktion der Korrosionsprodukte zu metallischem Blei und damit eine erfolgreiche Stabilisierung ist nicht möglich.
- Während der Behandlung lösen sich in gewissen Fällen Teile des organischen Überzugs von der Oberfläche. Ist die Adhäsion zwischen Überzug und Korrosionsprodukten grösser als die Kohäsion der Korrosionsprodukte untereinander, führt das Ablösen von Teilen des Films zu einem Substanzverlust im betroffenen Oberflächenbereich.

Aufgrund dieser Feststellungen ergibt sich folgende Konsequenz:

Die Entfernung von organischen Überzügen ist eine notwendige Vorbehandlung, um die Korrosionsprodukte auf Bleiobjekten mit aktiver Korrosion vollständig und ohne Substanzverlust potentiostatisch reduzieren zu können.

In der Literatur wurden keine Angaben zu ähnlichen Beobachtungen gefunden. Anzunehmen wäre jedoch, dass die isolierende Wirkung organischer Überzüge nicht nur bei der potentiostatischen, sondern auch bei der galvanostatischen Reduktion zu Schwierigkeiten führt. Organ wertet das Vorhandensein von alten Schellacküberzügen bei stark von aktiver Korrosion betroffenen Bleiobjekten sogar als Glücksfall, da diese das Objekt vor dem vollständigen Auseinanderfallen bewahren können. Von einer Behinderung der nachfolgenden konsolidierenden (galvanostatischen) Reduktion wegen des vorhandenen organischen Überzuges wird nichts erwähnt.⁶⁰ Allerdings ist zu bedenken, dass es aufgrund der schwierigen Kontrollierbarkeit der galvanostatischen Reduktion sehr leicht zu einer Wasserstoffentwicklung und damit zur mechanischen Entfernung eines eventuell vorhandenen Überzuges kommen kann.

⁶⁰ Organ 1977, S.134 und S.137.

4. METHODEN ZUR ENTFERNUNG VON ORGANISCHEN ÜBERZÜGEN AUF INSTABILEN BLEIOBJEKTEN

4.1 Anforderungen

Bei der Wahl einer geeigneten Methode zur Entfernung von gealterten organischen Überzügen auf instabilen Bleiobjekten, gilt es eine Vielzahl von Kriterien zu berücksichtigen. Welche Kriterien eine Reinigungsmethode in einem konkreten Einzelfall zu erfüllen hat, hängt stark vom jeweiligen Erhaltungszustand des Objektes ab. Das spezielle Anforderungsprofil einer Reinigungsmethode hängt aber auch entscheidend ab vom Objekttyp und der zu entfernenden Substanz, Anzahl der zu behandelnden Objekte, technischen Möglichkeiten und anderem mehr. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine unterschiedliche Gewichtung der verschiedenen Kriterien und somit möglicherweise unterschiedliche Lösungsvorschläge. Die Diskussion der hier vorgestellten Kriterien ist vor allem auf solche Fälle ausgerichtet, bei denen die aktive Korrosion bereits weit fortgeschritten und die Problematik entsprechend ausgeprägt ist (wichtige Oberflächendetails sind nur noch in pulvrigen, schlecht haftenden Korrosionsprodukten erhalten).

Die Hauptschwierigkeit bei der Entfernung gealterter Überzüge stellt ohne Zweifel die problematische Oberflächenbeschaffenheit instabiler Bleiobjekte dar. In Übereinstimmung mit dem angestrebten Behandlungsziel sollen die pulvrigen und schlecht haftenden Korrosionsprodukte während der Reinigung in ihrer Position unverändert bleiben. Somit kommen eigentlich nur noch berührungslose Reinigungsmethoden in Betracht.

Die Methode muss ausserdem gut kontrollierbar, möglichst selektiv und in ihren Risiken abschätzbar sein. Insbesondere sollte die Gefahr unerwünschter Nebeneffekte und Spätfolgen möglichst gering sein. Die Behandlungsparameter müssen den spezifischen Materialeigenschaften von gealterten Bleiobjekten angepasst sein. Hier gilt es beispielsweise die niedrige Schmelztemperatur von Blei und seinen Legierungen zu beachten.

Behandlungsdauer, Arbeitsaufwand und die zur Behandlung benötigten Installationen, Produkte und entsprechend qualifiziertes Personal sind ebenfalls wichtige Beurteilungskriterien. Daneben müssen auch sicherheitstechnische, gesundheitliche und ökologische Gesichtspunkte mit in die Beurteilung miteinbezogen werden.

Ein ideales Reinigungsverfahren ist schliesslich möglichst vielseitig anwendbar und mit anderen Materialien kompatibel, lässt sich also auch bei Objekten anwenden bei denen Blei kombiniert mit anderen Materialien vorliegt.

4.2 Gegenüberstellung möglicher Reinigungsverfahren

Bei der Evaluation in Frage kommender Reinigungsverfahren wurden in einer ersten Phase nicht nur Verfahren aus dem Bereich der Konservierung-Restaurierung, sondern auch solche aus dem gewerblich-industriellen Bereich berücksichtigt. Insbesondere in der Lackindustrie werden eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren eingesetzt, um organische Materialien von metallischen Oberflächen zu entfernen. Dabei lassen sich nach ihrer Wirkungsweise chemische, mechanische und thermische Verfahren unterscheiden. Wenige dieser Verfahren kommen allerdings für die hier diskutierte Problematik in Frage.

In verschiedenen Fachbereichen der Konservierung-Restaurierung stellt das Entfernen von organischen Überzügen ein recht häufiger Behandlungsschritt dar. Je nach Materialzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit des Substrates stellen sich dabei jeweils ganz unterschiedliche Probleme. Besonders ausgeprägt etwa bei einer Firnisabnahme in der Gemälderestaurierung. Im Bereich der Metallkonservierung wurde die Problematik, die sich im Zusammenhang mit der Entfernung gealterter Schutzüberzüge stellt bisher unter anderem für Silber, archäologisches Eisen und Bronze untersucht.⁶¹ Am ehesten liesse sich die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Problematik mit derjenigen vergleichen, die sich bei dem Versuch stellt, mit Wachsüberzügen versehene archäologische Eisenobjekte zu reinigen. Dennoch, die sehr spezielle Oberflächenbeschaffenheit von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion lässt kaum eine direkte Übernahme bereits bestehender Verfahren ohne entsprechende Tests und Anpassungen zu.

4.2.1 Mechanische Reinigung

Mechanische Reinigungsmethoden vermögen den oben formulierten Anforderungen nicht gerecht zu werden. Die mechanische Reinigung ist ein berührungsintensives, mit häufigen Objektmanipulationen verbundenes Verfahren, was im Fall von instabilen Bleiobjekten mit pulvriger Oberflächenbereiche unweigerlich zu neuem Substanzverlust führt. Wegen des grossen Risikos, auf dem weichen und im gealterten Zustand oft sehr brüchigen Metall neue Schäden zu verursachen sollten mechanische Verfahren auf Blei generell möglichst vermieden werden.⁶²

4.2.2 Reinigung mit Hilfe von Lösungsmitteln

Bei den meisten der auf Bleiobjekten verwendeten organischen Überzügen handelt es sich um lösliche Substanzen.⁶³ Unter Einwirkung eines geeigneten organischen Lösungsmittels kommt es zur Quellung und zur Lösung des Überzugs. Das Lösungsmittel dringt zuerst in den Feststoff ein, wobei die Penetrationsgeschwindigkeit von der kinetischen Energie (Bewegungsenergie) der Flüssigkeitsmoleküle abhängig ist. Die Temperatur ist in diesem Zusammenhang somit eine wichtige Grösse. Nach der Quellung kommt es zur eigentlichen Auflösung des Feststoffes.

⁶¹ Ankersmit et al. 1998; Johnson 1984; Moffett 1996.

⁶² Gealterte Bleiobjekte sind oft äusserst fragil. Dies scheint unter anderem auf wasserlösliche, nichtmetallische Verunreinigungen in der Metallstruktur zurückzuführen zu sein. Mit der Zeit werden diese herausgelöst und wandern entlang der Korngrenzen zur Oberfläche. Die dadurch entstehende poröse Metallstruktur ist deutlich brüchiger und weist eine erhöhte Anfälligkeit für weitere Korrosion auf (Mattias et al. 1984, S.90).

⁶³ Duroplaste wie zum Beispiel Epoxidharze wurden offenbar nur ganz selten verwendet.

Dabei handelt es sich um eine physikalische Auflösung. Die Bindungskräfte zwischen den Molekülen des organischen Überzuges werden allmählich gelöst und zwischen Lösungsmittel und Stoffmolekül bilden sich neue Wechselwirkungen aus (Solvatation). Die gelöste Substanz bleibt dabei chemisch unverändert.⁶⁴ Um das geeignete Lösungsmittel mit einem maximalen Lösungsvermögen wählen zu können, sollte die zu lösende Substanz oder wenigstens die Substanzgruppe bekannt sein. Beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln sind die nötigen Vorsichtsmassnahmen betreffend Gesundheitsschutz und Sicherheit einzuhalten.

Der Einsatz von Lösungsmitteln zum Entfernen organischer Überzüge stellt eine häufige und vergleichsweise einfach anzuwendende Methode in der Konservierung-Restaurierung dar. Die Applikationsmethode muss dabei den jeweiligen besonderen Erfordernissen angepasst sein. Für instabile Bleiobjekte mit pulveriger Oberfläche kommt beispielsweise der Einsatz von mit Lösungsmittel getränkten Wattestäbchen nicht in Frage. Der Lösungsvorgang der organischen Substanz kann somit nicht mechanisch unterstützt werden. Gele und Kompressen sind ebenfalls nicht geeignete Applikationsmethoden, da sie auch mit leichten mechanischen Einwirkungen auf die Objekt Oberfläche verbunden sind.

4.2.2.1 Lösungsmittel in flüssigem Aggregatzustand

Die Entfernung alter Firnisüberzüge von (stabilen) Bleiobjekten durch Immersion in einem Lösungsmittelbad wird bereits von Rathgen vorgeschlagen.⁶⁵ Die Reinigung durch Immersion zeichnet sich dadurch aus, dass sie schonend und sehr gleichmässig erfolgt. Die mit der Reinigung verbundene Belastung für das Objekt ist minim. Höchstens bei sehr schlecht erhaltenen Objekten könnte sich die mit dem Eintauchen und Herausnehmen einhergehende Veränderung der Oberflächenspannung als problematisch erweisen. Eine ausreichende Kontrolle der Behandlung ist ebenfalls gegeben. Als Nachteil muss hingegen der relativ hohe Lösungsmittelverbrauch genannt werden. Die Immersion im Lösungsmittelbad stellt die einfachste der hier vorgestellten Reinigungsmethoden dar.

Die Behandlung kann entweder bei Raumtemperatur durchgeführt werden oder, unter Einhaltung der dafür nötigen Sicherheitsmassnahmen, auch bei höheren Temperaturen. Dadurch lässt sich zwar die erforderliche Behandlungszeit reduzieren und die Effizienz steigern, andererseits ist das Objekt höheren Temperaturen ausgesetzt und die Behandlung kompliziert sich aufgrund der nötigen Sicherheitsvorkehrungen. Für die Reinigung durch Immersion in erwärmte Lösungsmittel bietet sich der Einsatz eines sogenannten Soxhlet Extraktionsapparates an.⁶⁶

In der älteren Literatur wurde im Zusammenhang mit der Reinigung von wachsgetränkten archäologischen Eisenobjekten vorgeschlagen, diese in siedendem Wasser zu behandeln. Johnson gelang es jedoch nicht, die Reinigungsmethode mit Erfolg anzuwenden.⁶⁷ Die Reinigungswirkung beruht bei dieser Methode nicht auf einem Auflösen des Wachses (Wachs ist in Wasser unlöslich), sondern darauf, dass die Wassertemperatur über dem Schmelzpunkt des Wachses liegt und dieses in der Folge schmilzt.

64 Banik et al. 1984, S.17 und S.43.

65 Rathgen 1924, S.107.

66 Cronyn 1990, S.83.

67 Johnson 1984, S.107.

4.2.2.2 Lösungsmittel in gasförmigem Aggregatzustand

Gase zeichnen sich gegenüber Flüssigkeiten durch eine deutlich grössere Bewegungsfreiheit der einzelnen Teilchen aus. Gase füllen den gesamten verfügbaren Raum gleichmässig aus. Verglichen mit der Reinigung in flüssiger Phase verkürzt sich die Behandlungszeit in der Regel deutlich. Allerdings wird das Objekt dabei höheren Temperaturen ausgesetzt und die für die Behandlung nötigen Installationen sind aufwendiger.

Der Einsatz von Lösungsmitteldämpfen ist ein in der Industrie häufig angewendetes Verfahren, um organische Substanzen von Metalloberflächen effizient zu entfernen.⁶⁸ Dazu werden meist Systeme mit einem geschlossenen Kreislauf verwendet, die eine Wiederverwendung des Lösungsmittels erlauben und das Austreten von Lösungsmitteldämpfe verhindern. Das Verfahren wird dadurch relativ kostengünstig (geringer Lösungsmittelverbrauch) und erfüllt Anforderungen bezüglich Sicherheitsanforderungen und Umweltschutz. Entsprechende Apparate werden von verschiedenen Herstellern angeboten. Sie bestehen im wesentlichen aus einem Tank sowie einem integrierten Heiz- und Kühlsystem. Der Tank ist lediglich zu einem kleinen Teil mit Lösungsmittel gefüllt, so das darüber die zu reinigenden Objekte aufgehängt werden können.

Die Reinigung im gasförmigen Aggregatzustand erfolgt in Zyklen. Das Lösungsmittel wird erhitzt und die dabei aufsteigenden Lösungsmitteldämpfe kondensieren an der kalten Objektoberfläche. Schliesslich tropft es ab und fällt zurück auf den Boden des Tankes. Während der Reinigung kondensiert ständig neues, unverschmutztes Lösungsmittel an der Objektoberfläche und das Objekt erwärmt sich. Erreicht das Objekt die Temperatur des Lösungsmitteldampfes ist der Zyklus beendet. Ein Zyklus dauert je nach verwendetem Lösungsmittel zwischen einige Sekunden bis einigen wenigen Minuten. Der Einsatz von Dampfreinigungsanlagen bietet den Vorteil, dass in sehr kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Objekten behandelt werden kann. Das Volumen des Tankes und somit die maximale Objektdimension können den Erfordernissen angepasst werden.

4.2.3 Plasmachemische Reinigung

Die Möglichkeit, organische Überzüge mit Hilfe einer plasmachemischen Reaktion von metallischen Oberflächen zu entfernen, wurde bereits Ende der 70er Jahre vorgestellt.⁶⁹ Das Verfahren basiert darauf, dass in einem Sauerstoffplasma stark oxidierende Bedingungen herrschen. Organische Substanzen werden unter Einwirkung von atomarem Sauerstoff vollständig oxidiert, wobei hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Wasser entsteht.⁷⁰ Als Gas wird entweder Sauerstoff oder ein Gasgemisch verwendet. Die Entladung findet bei niedrigem Druck und relativ niedrigen Temperaturen statt.

Der Einsatz von atomarem Sauerstoff zur Entfernung von organischen Überzügen auf instabilen Bleiobjekten, ist aus mehreren Gründen interessant. Es handelt sich um ein berührungsfreies, trockenes Reinigungsverfahren, das oberflächenaktiv ist. Eine Veränderung der pulvrigen Korrosionsprodukte in ihrer Lage lässt sich somit ausschliessen und die Reaktion beschränkt

68 Stoye 1993, S.173.

69 Daniels et al. 1979.

70 Rutledge et al. 2000, S.65.

sich auf die Oberfläche, wo sich das zu entfernende Material befindet. Bleiverbindungen werden in Kontakt mit atomarem Sauerstoff offenbar nicht weiter oxidiert, während bei metallischem Blei eine leichte Oxidation festgestellt wurde.⁷¹ Die Reinigung erfolgt sehr gleichmässig und lässt sich bezüglich der abgetragenen Materialmenge kontrollieren.⁷² Die relativ langsame und linear fortschreitende Reinigung erlaubt eine gute Kontrolle, macht aber auch relativ lange Behandlungszeiten nötig. Ein wichtiger Vorteil dieser Reinigungsmethode ist schliesslich, dass sie sich für alle organischen Substanzen gleichermaßen eignet, unabhängig vom Überzugstyp und dem Alterungszustand.

Die mit der Behandlung verbundene thermische Einwirkung auf das Objekt liegt in einem Bereich, der als unproblematisch eingeschätzt wird. Die Reinigung im Sauerstoffplasma wurden in der Vergangenheit erfolgreich zur Behandlung von vergleichsweise deutlich empfindlicheren Materialien wie Gemälden und Papier eingesetzt.⁷³

4.2.4 Laserreinigung

Die Lasertechnik wurde während der vergangenen Jahre in verschiedenen restauratorischen Bereichen erfolgreich erprobt und angewendet.⁷⁴ Insbesondere wenn es darum geht, Oberflächen schonend zu reinigen, scheint der Einsatz dieser Technik in vielen Fällen erfolgversprechend zu sein. Untersuchungen zur Entfernung organischer Überzüge auf Bleiobjekten mit Hilfe eines Lasers liegen bisher offenbar keine vor. Verschiedene Untersuchungen befassten sich jedoch bereits mit Anwendungsmöglichkeiten, die der hier diskutierten durchaus ähnlich sind. So liegt beispielsweise eine Studie vor, die im Zusammenhang mit der Entfernung gealterter Firnisse von bemalten Oberflächen den Effekt von Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen auf Bleipigmente genauer untersucht.⁷⁵ Daneben befassen sich diverse Untersuchungen mit der Laseranwendung zur Entfernung organische Substanzen von unterschiedlichen Substraten. Der Umstand, dass sich im hier diskutierten Fall Substrat (anorganisch) und das zu entfernende Material (organisch) in der chemischen Zusammensetzung und in ihren Materialeigenschaften deutlich voneinander unterscheiden sollte eine selektive und kontrollierte Behandlung grundsätzlich zulassen.

In der Konservierung-Restaurierung kommen je nach Anwendungszweck und Materialgruppe unterschiedliche Lasertypen zum Einsatz.⁷⁶ Bei der Entfernung von organischen Materialien von thermisch und mechanisch sensiblen Oberflächen bewährten sich vor allem sogenannte Excimerlaser. Dieser Lasertyp basiert auf UV-Strahlung mit extrem kurzen Pulszeiten die einen fotochemischen Abtrag bewirkt. Die Rate des Materialabtrages lässt sich dabei sehr präzise dosieren. Mit dieser Technik ist ein schrittweises, kontrolliertes Abtragen von organischen Überzügen möglich, wobei sich kohlenstoffhaltige Komponenten relativ problemlos entfernen lassen. Wegen der kurzen Pulszeiten ist die Reinigung mit keiner übermässigen Wärmebelastung für das Objekt verbunden. Das Risiko thermischer Schäden und die von mechanischen Schockwellen ausgehende Gefahr wird bei diesem Lasertyp, bei entsprechend niedriger Intensität, als sehr gering eingeschätzt.⁷⁷

71 Daniels et al. 1979, S.88.

72 Rutledge et al. 1994.

73 Rutledge et al. 1994 und 2000.

74 Einen Überblick zum aktuellen Stand der Laseranwendung im Bereich der Konservierung-Restaurierung in Europa bietet das Projekt LACONA ('Lasers in the Conservation of Artworks').

75 Chappé et al. 2001, S.143-147.

78 Cooper 1998.

77 Cooper 1998, S.80-83.

4.3 Auswahl geeigneter Reinigungsverfahren für die vergleichende Untersuchung

Geplant ist, die folgenden drei Reinigungsverfahren in die vergleichende Untersuchung einzuschliessen:

- Entfernung organischer Überzüge durch Immersion in Lösungsmittel
- Entfernung organischer Überzüge in Lösungsmitteldämpfen
- Entfernung organischer Überzüge im Sauerstoffplasma

Ausschlaggebend für diese Wahl waren in erster Linie die in Kapitel 4.1 formulierten Kriterien, aber auch die für die Realisierung der Untersuchung zur Verfügung stehenden Möglichkeiten und Mittel.

Alle drei Verfahren werden als vielversprechend und für die hier diskutierte Anwendung als geeignet eingeschätzt. Bei der Wahl sollten vor allem solche Verfahren berücksichtigt werden, die einerseits möglichst einfach in der Anwendung und andererseits vielseitig einsetzbar sind. Die Reinigung in Lösungsmittelbädern stellt bezüglich der nötigen Vorkehrungen und Installationen sicher die einfachste Methode dar und sollte deshalb in der Untersuchung nicht fehlen. Die Reinigung in Lösungsmitteldämpfen ist bezüglich der Wirkungsweise sehr ähnlich, vermutlich aber mit einer deutlichen Effizienzsteigerung gegenüber der einfachen Immersion verbunden. Beim dritten Reinigungsverfahren, der Reinigung im Sauerstoffplasma, handelt es sich bereits um eine sehr spezialisierte Technik, die aufgrund der dafür nötigen Voraussetzungen wohl kaum als Standardverfahren in der Konservierung-Restaurierung in Frage kommt. Dieses Verfahren wurde ausgewählt, weil es sich, den in der Literatur gefundenen Informationen nach zu schliessen, um ein besonders schonendes und effizientes Verfahren handelt. Vor allem aber, da sich dieses Reinigungsverfahren für alle organischen Überzüge gleichermaßen gut eignet. Wo die beiden ersten Verfahren an ihre Grenzen stossen, beispielsweise wenn sich ein organischer Überzug in den üblichen Lösungsmitteln als unlöslich erweisen sollte (Duroplaste), bietet sich mit der Behandlung im Sauerstoffplasma möglicherweise ein ideales ergänzendes Verfahren.

5. UNTERSUCHUNGEN

5.1 Ausgangslage, Fragestellung und Ziel der Untersuchungen

Ausgangslage der praktischen Untersuchungen bildeten die in Kapitel 3.2 beschriebenen Beobachtungen und die sich unmittelbar daraus ergebende Konsequenz, dass organische Überzüge vor einer potentiostatischen Reduktion zwingend entfernt werden müssen. Ohne eine solche Vorbehandlung lassen sich die mit der potentiostatischen Reduktion angestrebten Behandlungsziele nicht erreichen.

Ausgehend von dieser Feststellung stellte sich die Hauptfrage:

- Welche Methoden eignen sich, um organische Überzüge schonend und effizient von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion zu entfernen?

Für die vergleichende Untersuchung wurden drei Verfahren ausgewählt: die Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel, die Reinigung in Lösungsmitteldämpfen und die Reinigung im Sauerstoffplasma.

Ziel der Untersuchungen war, herauszufinden welches der drei ausgewählten Verfahren am ehesten geeignet ist, das oben formulierte Behandlungsziel zu erreichen. Durch die vergleichende Untersuchung der drei Verfahren sollten ihre besonderen Vor- und Nachteile aufgezeigt werden. Ausserdem sollte herausgefunden werden, welches die jeweils relevanten Behandlungsparameter für die einzelnen Verfahren sind. Dabei ging es vor allem darum, zu untersuchen, wie und in welchem Ausmass die verschiedenen Behandlungsparameter das Behandlungsergebnis beeinflussen können.

- Welches sind die entscheidenden Behandlungsparameter?
- Wie und in welchem Ausmass wirken sich diese auf das Behandlungsergebnis aus?

5.2 Methodik

Da es aus praktischen Gründen ausgeschlossen war, sämtliche Behandlungsparameter für jedes der drei Verfahren systematisch zu untersuchen, musste jeweils eine sinnvolle Auswahl getroffen werden. Diese Auswahl richtete sich in erster Linie nach praktischen Gesichtspunkten (welche Behandlungsparameter lassen sich überhaupt variieren?). Unter den so eingegrenzten Parametern wurden wiederum diejenigen ausgewählt, von denen angenommen wurde, dass sie das Behandlungsergebnis entscheidend beeinflussen und daher von besonderem Interesse sind. Bezüglich der Auswirkung der einzelner Behandlungsparameter wurden im voraus Hypothesen aufgestellt, um dann nach geeigneten Versuchsanordnungen zu suchen, mit denen sich die Hypothesen verifizieren, beziehungsweise falsifizieren liessen.

Für die vorliegende vergleichende Untersuchung wurden ausschliesslich künstlich hergestellte Probekörper verwendet. Um das Untersuchungsziel erreichen zu können und eine Vergleichbarkeit der Resultate sicherzustellen, musste eine ausreichende Zahl an Probekörpern von identischer Qualität zur Verfügung stehen. Dies liess sich nur durch die Verwendung von künstlich hergestelltem Probematerial erreichen. Ausserdem wäre die Verwendung von Originalmaterial in einer frühen Phase, wo es darum geht, einen grundsätzlichen Vergleich zwischen unterschiedlichen Verfahren vorzunehmen, weder sinnvoll noch ethisch vertretbar.

Die Herstellung der Probekörper stellte ein wesentlicher Teil der Untersuchung dar. Das bei der Herstellung verfolgte Ziel war, eine möglichst ähnliche Situation zu erreichen, wie sie auf originalen Bleiobjekten beobachtet wurde. Es ging also konkret darum, die Probekörper mit einem organischen Überzug zu versehen und anschliessend eine aktive Bleikorrosion hervorzurufen, die von der Bildung pudriger, schlecht haftender Korrosionsprodukte an der Oberfläche begleitet war.

Die vergleichende Untersuchung gliederte sich in verschiedene Testreihen. Absicht war, zuerst anhand von Vortests die Auswirkungen einzelner Behandlungsparameter zu untersuchen. Die dabei gewonnenen Resultate sollten dann, in einem zweiten Schritt, in eine Haupttestreihe einfließen, in der die verschiedenen Verfahren und verwendeten Parameter miteinander verglichen werden konnten.

Die Vortests wurden bezüglich der verwendeten Materialien (Überzüge), der Anzahl Probekörper und der Präparation jeweils der untersuchten Fragestellung angepasst. Bei diesen Tests wurde in erster Linie lediglich eine Vergleichbarkeit der Resultate innerhalb der Testreihe selber angestrebt. Nullproben wurden in jeder Serie miteingeschlossen.

Die Haupttestreihe umfasst insgesamt 79 Testplättchen (Tab. 4). Mit dieser abschliessenden Testreihe sollten die drei ausgewählten Verfahren und die verwendeten Überzüge mit Hilfe identisch hergestellter Probekörper miteinander verglichen werden. Innerhalb der drei Reinigungsverfahren standen für jedes Produkt jeweils vier Probeplättchen zur Verfügung. Ein Satz von Kontrollplättchen diente der erleichterten Interpretation der Resultate.

Die durchgeführten Testserien wurden umfangreich dokumentiert. Eine sorgfältige Dokumentation der Präparation der Probeplättchen, der Testbedingungen sowie des Vor- und Nachzustandes sind Voraussetzung, um die erhaltenen Testresultate richtig interpretieren und gegebenenfalls identische Testbedingungen reproduzieren zu können.

5.2.1 Material- und Produktauswahl

Probepplättchen aus Blei

Zur Herstellung der Probeplättchen wurde ein handelsübliches Blech aus reinem Blei verwendet. Der Reinheitsgrad des Metalles wurde durch Röntgenfluoreszenzanalysen an insgesamt drei verschiedenen, frischen Schnittstellen verifiziert (Anhang 8.6). Obwohl es sich bei vielen Bleiobjekten tatsächlich um Bleilegierungen handelt, wurde für die

Herstellung der Probeplättchen reines Blei gewählt. Einerseits ist reines Blei im Gegensatz zu den meisten Bleilegierungen besonders anfällig für aktive Korrosion, wobei eine starke Oberflächenzerstörung beobachtet wird. Es ist also zu erwarten, dass die Problematik organischer Überzüge vor allem und besonders ausgeprägt bei reinen Bleiobjekten in Erscheinung tritt. Andererseits legten methodische Überlegungen nahe, die Parameteranzahl möglichst niedrig zu halten. Untersuchungen mit einer bestimmten Bleilegierungen würden wegen dem je nach Legierungszusammensetzung stark variierenden Korrosionsverhalten schwierig zu interpretieren. Umgekehrt können die hier erhaltenen Resultate ebenfalls nicht ohne Einschränkungen auf die Vielzahl möglicher Bleilegierungen übertragen werden.

Bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit der Probeplättchen musste ebenfalls eine Wahl getroffen werden. Die bei vergleichbaren Untersuchungen verwendeten Probekörper verfügen in der Regel über eine homogene, glatte und meist blank polierte Oberfläche. Vorteil bei der Verwendung solcher Probeplättchen ist die sehr einheitliche Oberflächenbeschaffenheit und somit die gute Vergleichbarkeit. Dagegen spricht hingegen die Tatsache, dass eine solche Oberfläche recht weit von der wirklichen Situation entfernt ist und die so gewonnenen Aussagen nicht unbedingt auf originale Objekte übertragbar sind. In der Regel präsentiert sich eine originale Bleioberfläche unregelmässig und nicht blank, sondern mit einer Schicht aus Korrosionsprodukten bedeckt. Um beiden Forderungen, nach möglichst vergleichbaren und zugleich realitätsnahen Oberflächen, nachzukommen, wurden neben den Probeplättchen mit glatter, homogener Oberfläche systematisch auch solche verwendet, die auf einer Seite eine stark korrodierte, unregelmässige Oberfläche aufwiesen.

Bei einer Nebenserie wurden schliesslich Bleiabschläge von Münzen als Probekörper verwendet. Dabei ging es darum, herauszufinden, inwiefern sich das Vorhandensein eines Oberflächenreliefs auf das Behandlungsergebnis auswirkt. Die systematische Verwendung von mit einem Relief versehenen Probeplättchen, konnte aus praktischen Gründen nicht realisiert werden.

Überzüge

Die Auswahl der Überzüge basierte hauptsächlich auf den Ergebnissen der Literaturrecherche. Ziel war es, eine möglichst repräsentative Auswahl zu treffen, welche die am häufigsten genannten Produkte, sowie mindestens einen Vertreter der wichtigsten auf Bleiobjekten verwendeten Produktfamilien miteinschliesst (natürliche Harze, Nitrocelluloselacke,

| | |
|---------------|--|
| Schellack | natürliches Harz |
| Frigilene | Nitrocellulose Lack |
| Paraloid B72 | Ethylmethylacrylat/Methylacrylat Copolymer |
| Airflex EP1 | Polyvinylacetat |
| Paraffin | Paraffin Wachs |
| Cosmoloid 80H | Mikrokristallines Wachs |

Tab. 2: Für die Untersuchung ausgewählte Überzüge.

Acrylate, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse). Zu den ursprünglich fünf vorgesehenen Produkten wurde nachträglich Airflex EP1 als Beispiel für ein Polyvinylacetat ausgewählt, da dieser Überzugstyp auf einem Originalobjekt mit aktiver Korrosion identifiziert wurde (vgl. Kapitel 3.2). Die Anzahl der in den Untersuchungen miteingeschlossenen Überzüge wurde aus praktischen und zeitlichen Gründen auf maximal sechs beschränkt.

Auswahl der Lösungsmittel

Bei den beiden untersuchten Reinigungsmethoden kommt dem Lösungsmittel eine entscheidende Rolle zu. Behandlungsdauer und Effizienz hängen direkt von den spezifischen Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels ab. Wird beispielsweise ein Lösungsmittel verwendet, das nicht die für den betreffenden Überzug erforderlichen Lösungseigenschaften aufweist, ist der Behandlungserfolg unmittelbar in Frage gestellt.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die Methoden, auf denen die beiden Reinigungsverfahren basieren, miteinander zu vergleichen und dabei den Einfluss verschiedener Parameter aufzuzeigen. So betrachtet, ist das verwendete Lösungsmittel zwar ein entscheidender, aber dennoch nur ein Faktor unter vielen. Es war im Rahmen dieser Arbeit weder möglich noch Absicht, für die verschiedenen Überzüge jeweils das ideale Lösungsmittel zu bestimmen. Die Übertragbarkeit der diesbezüglich gewonnenen Resultate auf originale Überzüge wäre ohne zusätzliche künstliche Alterung der Überzüge zudem kaum gegeben, da die Löslichkeit durch Alterungsprozesse oft deutlich verändert wird.⁷⁸ In einem konkreten Fall ist es in der Regel jeweils nötig, mit Hilfe von Löslichkeitstests das ideale Lösungsmittel zu bestimmen.

Die wichtigsten Auswahlkriterien waren vor allem ein möglichst gutes Lösungsvermögen, sowie möglichst geringe Toxizität. Um die Zahl unterschiedlicher Lösungsmittel und somit die Zahl der Parameter gering zu halten wurden solche gewählt, die jeweils für mehrere der untersuchten Überzüge eingesetzt werden konnten. Bei der Reinigung in Lösemitteldämpfen bestand keine Möglichkeit das Lösungsmittel selber zu bestimmen. Basierend auf den in der Literatur gefundenen Informationen und eigenen Löslichkeitstests wurden schliesslich drei Lösungsmittel ausgewählt: Aceton, Cyclohexan und Trichloroethylen (Tab. 3).⁷⁹

| | |
|------------------|---|
| Aceton | Gruppe der Ketone |
| Cyclohexan | Gruppe der cyclischen Kohlenwasserstoffe |
| Trichloroethylen | Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe |

Tab. 3: Für die Untersuchung ausgewählte Lösungsmittel.

5.2.2 Präparation der Probelättchen

Die Präparation der Probelättchen erfolgte im wesentlichen in drei Schritten: Reinigung der Oberfläche, Auftragen des organischen Überzuges und beschleunigte Korrosion (Anhang 8.3). Um eine möglichst identische Präparation der insgesamt 79 Probelättchen der Hauptserie sicherzustellen, wurde nach einem Protokoll vorgegangen, in dem die verschiedenen Schritte im

Detail festgelegt waren. Dieses Protokoll basierte auf den Erfahrungen, die bei der Präparation der zahlreichen Probepfättchen der Vorserien gesammelt werden konnten.

Reinigung der Oberfläche

Die Reinigung der Probepfättchen erfolgte auf elektrolytischem Weg (Abb. 29). Mit Hilfe der elektrolytischen Reinigung lässt sich mit vergleichsweise geringem Aufwand eine sehr reine und reaktive Oberfläche erzielen, was mit einer mechanischen Präparierung (Polieren) der sehr weichen Bleioberfläche kaum möglich wäre. Die elektrolytische Reinigung erlaubt zudem eine standardisierte und somit identische Präparation der zahlreichen Probepfättchen. Ein weiterer Vorteil ist, dass dabei kein toxischer Bleistaub freigesetzt wird.

Auftragen des Überzuges

Beim Auftragen der Überzüge wurde diejenige Applikationsmethode gewählt, die in der Literatur am häufigsten genannt wurde oder die in der Praxis vermutlich am gebräuchlichsten ist. Die beiden Wachse wurden als Schmelze, die übrigen Produkte als Lösung aufgetragen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde eine möglichst identische Schichtdicke angestrebt, was sich wegen der unterschiedlichen Applikationsmethode in der Praxis jedoch als schwierig erwies.

Beschleunigte Korrosion

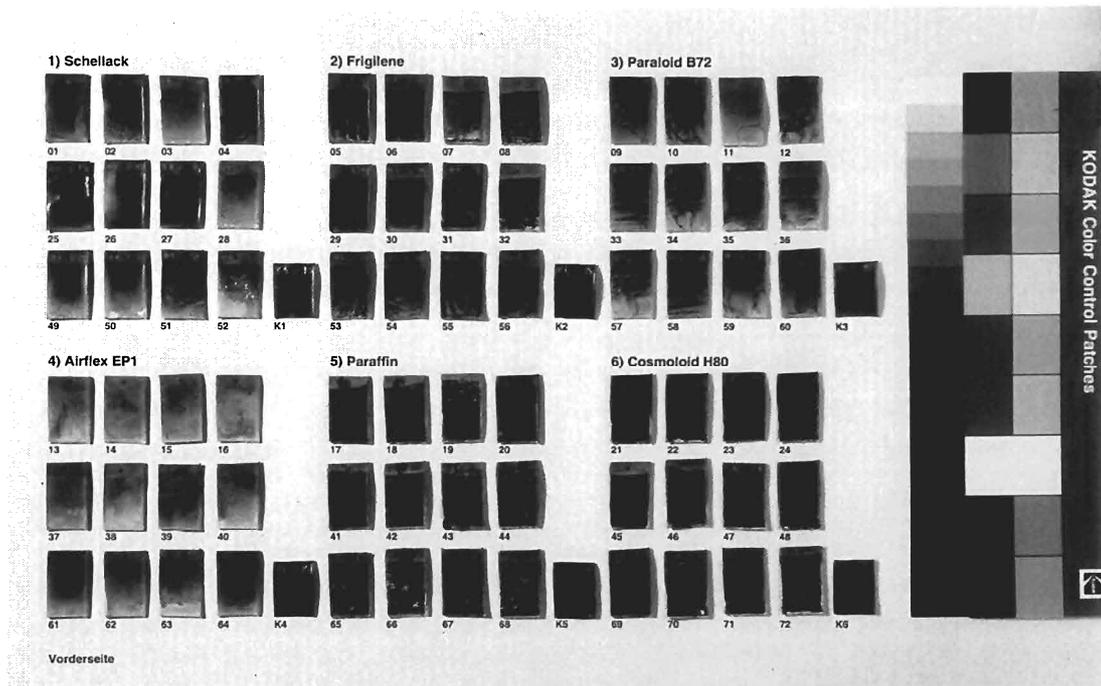
Essigsäuredämpfe wurden gewählt, um eine aktive Korrosion auf den mit einem Überzug versehenen Bleipfättchen zu provozieren. Essigsäure ist die im Zusammenhang mit aktiver Korrosion am häufigsten genannte organische Säure.⁸⁰ Ausserdem erlaubt sie die Herstellung von Probepfättchen mit der angestrebten Oberflächenbeschaffenheit innerhalb weniger Tage. Die dazu nötige ideale Säurekonzentration wurde in verschiedenen Vortests bestimmt (Abb. 32).

Zwischen Abschluss der Präparation, Behandlung und Auswertung der Behandlungsergebnisse wurden die Probensätze jeweils in einer luftdicht verschliessbaren Polyethylen-Box aufbewahrt. Durch Zugabe eines feuchtigkeitsabsorbierenden Materials (Silica Gel) wurde eine möglichst trockene Lagerung angestrebt. Auf diese Weise sollte verhindert werden, dass der Prozess der aktiven Korrosion in der Zwischenzeit weiter fortschreitet und die Resultate so verfälscht.

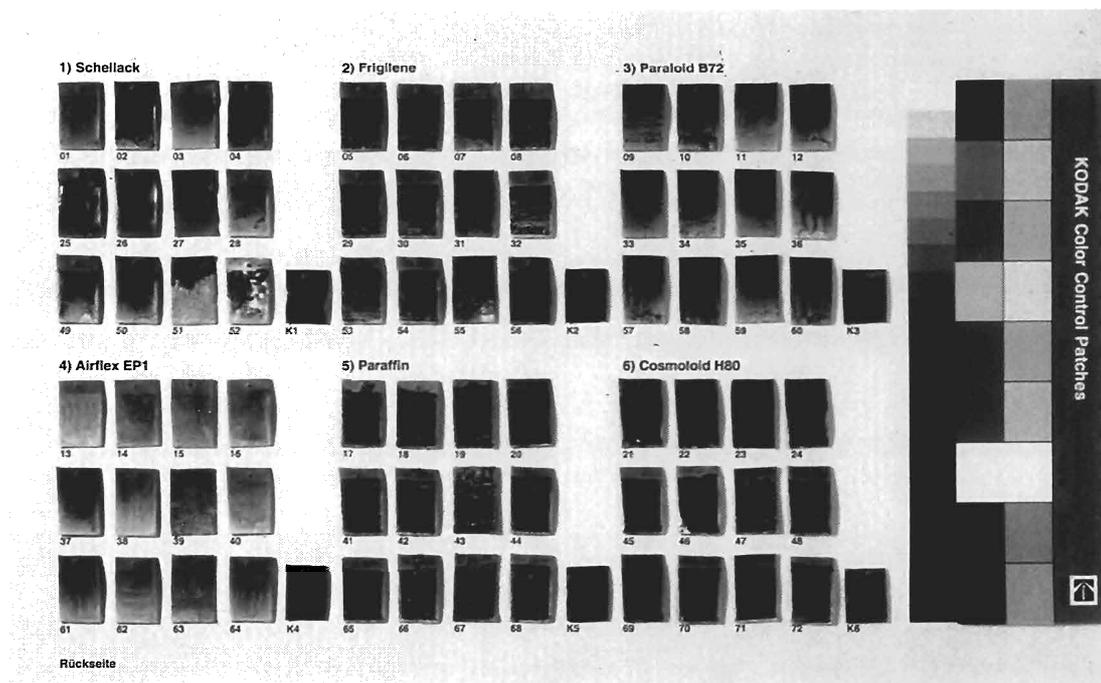
5.2.3 Kriterien und Methoden zur Beurteilung der Behandlungsergebnisse

Entsprechend dem oben formulierten Behandlungsziel basierte die Beurteilung der Behandlungsergebnisse auf zwei Hauptkriterien: erstens der Reinigungseffekt der Behandlung und zweitens möglicherweise mit der Behandlung verbundene Oberflächenveränderungen. Die Reinigung sollte möglichst vollständig und effizient sein. Sie sollte schonend sein und keine Positionsveränderung der mechanisch schwach verklammerten Teilchen hervorrufen, aus denen die pulverigen Korrosionsprodukte bestehen.

⁸⁰ Tétreault et al. 1998.



a



b

Abb. 16: Die Proben der Hauptserie nach Abschluss der Präparation (a Vorderseite, b Rückseite).

Idealerweise lässt sich die Effizienz einer Behandlung sofort und ohne aufwendige technische oder analytische Hilfsmittel beurteilen. Im Fall der untersuchten transparenten Überzüge erwies sich eine einfache visuelle Prüfung des Reinigungseffektes von blossen Auge oder unter dem Binokular jedoch als unzureichend. Die Beurteilung der Behandlung aufgrund von Färbung, Interferenzfarben- und Glanzeffekt der Oberfläche haben sich als ungeeignet oder sogar als irreführend erwiesen.

Eine Beurteilung des Reinigungseffektes unter ultraviolettem Licht (UV-Licht) unterschiedlicher Wellenlänge erwies sich ebenfalls als ungeeignet. Zwar fluoresziert beispielsweise Schellack unter UV-Licht, aber lediglich als dünner Film auf einer Bleioberfläche aufgetragen ist der Effekt zu schwach und nicht mehr sichtbar.⁸¹ Ausserdem besitzen nicht alle der getesteten Überzüge die Fähigkeit unter UV-Licht zu fluoreszieren. Ein prüfenswerter Ansatz, den Überzügen einen auf UV-Licht reagierenden Markierungsstoff beizumischen, konnte aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt werden. Solche Markierungsstoffe werden beispielsweise im medizinischen Bereich häufig eingesetzt.

Ein ähnlicher Ansatz stellt das Einfärben der Überzüge mit einem geeigneten Pigment dar. Diese Technik wurde für mehrere Testreihen angewandt. Sie erlaubt auf einfache Weise, die Effizienz einer Behandlungsmethode, beziehungsweise die Wirkung bestimmter Behandlungsparameter unmittelbar zu visualisieren.

Metallographische Feinschliffe und deren Untersuchung unter dem Auflichtmikroskop konnten aus praktischen und zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden. Auf diese Weise liessen sich wahrscheinlich wertvolle Informationen zum Reinigungseffekt bei sehr unregelmässigen und stark korrodierten Oberflächen erhalten. Ohne metallographische Proben sind kaum Aussagen darüber möglich, wieweit die Reinigung auch in den Poren und feinen Rissen einer solchen Oberfläche erfolgreich war (Tiefenwirkung der Reinigungsmethode).

Ein weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Reinigungseffektes stellen elektrochemische Messungen dar. Dieser Ansatz wurde intensiv geprüft, konnte aus zeitlichen Gründen jedoch nicht soweit entwickelt werden, um aufgrund solcher Messungen gesicherte Aussagen machen zu können (Anhang 8.4).

Gewichtsmessungen mit einer Feinwaage können möglicherweise ebenfalls Aufschluss über den Reinigungsverlauf geben. Auch diese Methode konnte aus praktischen Gründen nicht angewendet werden.

Eine abschliessende und objektive Beurteilung des Reinigungseffektes war schliesslich mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) möglich. Dabei stand weniger die Oberflächenmorphologie im Vordergrund, als vielmehr die Möglichkeit, mit Hilfe von Rückstreuungselektronenbilder⁸² organisches Material eindeutig von der metallischen Oberfläche und von den Korrosionsprodukten unterscheiden zu können. Beim Abtasten der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl entstehen unter anderem rückgestreute Elektronen. Ihre Intensität ist abhängig von der Ordnungszahl der angeregten Elemente. Je höher die durchschnittliche Ordnungszahl, desto heller erscheint der entsprechende Bereich im Rückstreuungselektronenbild. Bereiche, die mit einem organischen Überzug bedeckt sind erscheinen somit dunkel (Wasserstoff Ordnungszahl 1,

81 Eine ähnliche Beobachtung im Zusammenhang mit Überzügen aus mikrokristallinem Wachs auf Eisenoberflächen machte Johnson 1984, S.107.

82 Engl.: backscattered electron image (BSI).

Sauerstoff Ordnungszahl 8), während metallisches Blei oder Bleiverbindungen hell erscheinen (Blei Ordnungszahl 82). Eine spezielle Oberflächenpräparierung der Proben war somit nicht erforderlich (Abb. 17).

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen liessen sich klare Aussagen über den Reinigungseffekt und somit über den Behandlungserfolg machen. Insbesondere liess sich klären, ob auf der gereinigten Oberfläche der jeweiligen Probe noch organisches Material vorhanden ist und wenn ja in welchem Umfang. Um zusätzliche Informationen zur Oberflächenmorphologie der behandelten Probenplättchen zu erhalten wurden neben dem Rückstreuelektronenbild jeweils auch ein Sekundärelektronenbild⁸³ aufgenommen. Auf diesen Bildern lässt sich die dreidimensionale Oberflächenstruktur besser erkennen.

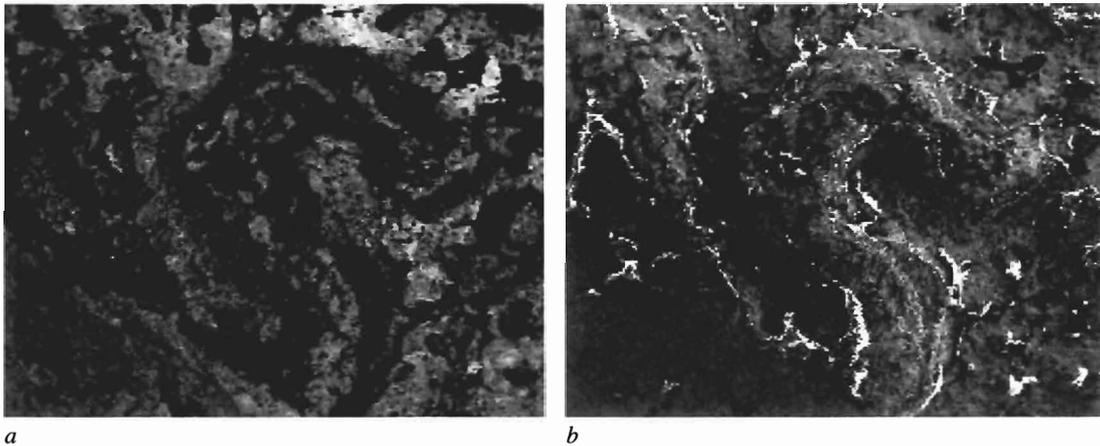


Abb. 17: REM-Aufnahme des Buchstaben ‚S‘. Bild a ist ein Rückstreuelektronenbild. Die Reste des gealterten Überzuges sind deutlich als dunkel gefärbte Bereiche erkennbar (BSI, 40x). Bild b zeigt den identischen Bildausschnitt aber als Sekundärelektronenbild (SEI, 40x)

Zur Beurteilung, ob mit den getesteten Reinigungsmethoden eine Veränderung der Oberflächenmorphologie verbunden ist, wurde eine Auswahl von Proben mit Hilfe makroskopischer Fotoaufnahmen unter dem Binokular vor, während und nach der Reinigung dokumentiert. Dabei interessierte vor allem, ob und wenn ja, in welchem Ausmass die schlecht haftenden Korrosionsprodukte durch die Reinigung in ihrer Position und Anordnung verändert wurden.

⁸³ Engl.: secondary electron image (SEI)

5.3 Vergleichende Untersuchung der drei ausgewählten Behandlungsmethoden

5.3.1 Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel

Die Versuche zur Reinigung durch Immersion wurden hauptsächlich am EVTEK, Institute of Art and Design in Vantaa, Finnland durchgeführt. Bei den Reinigungstests durch Immersion kamen als Lösungsmittel Aceton für die Produkte Schellack, Frigilene, Paraloid B72 und Airflex EP1 zur Anwendung, für die beiden Wachse wurde Cyclohexan als Lösungsmittel benutzt.



Abb. 18: In Lösungsmittel eingetauchte Probepfättchen.

Die Tests konzentrierten sich hauptsächlich auf die Untersuchung der Behandlungsparameter Behandlungsdauer, sowie den Einfluss mechanischer Agitation im Lösungsmittelbad. Der Parameter Temperatur konnte aus sicherheitstechnischen Gründen nicht untersucht werden. Die Lösungsmittel wiesen stets Raumtemperatur auf (ca. 22°C). Die Effizienz der Reinigung lässt sich durch Erwärmen des Lösungsmittelbades erwiesenermassen erhöhen.²⁶ Die Lösungsmittel wurde wie bereits erwähnt aus methodischen Gründen auf die beiden genannten beschränkt (vgl. Kapitel 5.3.1).

Der Versuchsaufbau und die verwendete Lösungsmittelmenge war für die verschiedenen Tests jeweils identisch (Abb. 18).

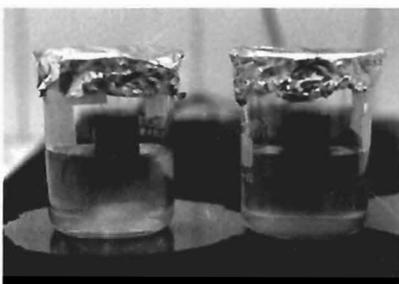


Abb. 19: Reinigung durch Immersion mit Magnetrührer (links) bzw. ohne (rechts)

Um den möglichen Einfluss einer leichten Agitation im Lösungsmittelbad zu untersuchen, wurde bei einigen Versuchen ein Magnetrührer eingesetzt (Abb. 19). Die Umdrehungszahl des Magneten betrug jeweils 500 Umdrehungen pro Minute. Die Behandlungsdauer variierte je nach Testserie und getestetem Überzug zwischen 30 Sekunden bis maximal 18 Stunden.

Nach Abschluss der zahlreichen Vortests wurden insgesamt 24 Probepfättchen der Hauptserie durch Immersion gereinigt (Tab. 4). Die Behandlungsdauer wurde auf 30 Minuten, 4 Stunden und 16 Stunden festgelegt.

Sechs Probeplättchen aus der Hauptserie wurden vor und nach der Reinigung durch Immersion potentiostatisch Reduziert, um den Einfluss und das Verhalten von organischen Überzügen während der Reduktion untersuchen zu können (Anhang 8.5). Bei diesem Versuch blieben die getesteten Probeplättchen während 18 Stunden im Lösungsmittel eingetaucht.

5.3.2 Reinigung in Lösungsmitteldämpfen

Die Reinigung der Probeplättchen erfolgte am Schweizerischen Landesmuseum auf einer ursprünglich für die industrielle Anwendung konzipierten Dampfreinigungsanlage. Anlagen dieses Typs werden dort seit den 70er Jahren mit Erfolg bei der Reinigung von Metallobjekten eingesetzt (vor allem Entfernen alter Wachsüberzüge auf archäologischem Eisen und Entfetten von Metalloberflächen historischer Objekte).⁸⁵ Das in der Anlage verwendete Lösungsmittel ist Trichloroethylen. Für die Behandlung der Probeplättchen wurde aus praktischen Gründen ebenfalls Trichloroethylen benutzt.

Trichloroethylen gehört zur Gruppe der chlorierten Wasserstoffe und besitzt für die getesteten Produkte ein gutes bis sehr gutes Lösevermögen.⁸⁶ Die Toxizität ist deutlich höher, als die der beiden bei der Immersion verwendeten Lösungsmittel (50ppm). Da es sich bei der verwendeten Anlage jedoch um ein geschlossenes System handelt, entstanden diesbezüglich keine Probleme. Ein grosser Vorteil von Trichloroethylen ist schliesslich die erschwerte Entflammbarkeit dieses Lösungsmittels.

Die maximale Behandlungstemperatur ist bei der Dampfreinigung durch die Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels vorgegeben. Im Fall von Trichloroethylen beträgt sie 86,9°C. Insgesamt 18 Probeplättchen der Hauptserie (je drei für jeden der getesteten Überzüge) wurden in Lösungsmitteldämpfen behandelt. Das verwendete Lösungsmittel war dabei vorgegeben. Variiert wurde lediglich die Behandlungsdauer (Tab. 4). Ein erster Probensatz wurde während 30 Sekunden, ein zweiter während 60 Sekunden und ein dritter während 7 Minuten behandelt. Nach etwa 7 Minuten ist der Reinigungszyklus der Anlage abgeschlossen, da das Lösungsmittel die Solltemperatur von 86,9°C erreicht hat. Gegen Ende des Reinigungszyklus hat sich auch die Temperatur der Metalloberfläche angenähert. Die Temperatureinwirkung beschränkt sich jedoch auf eine relativ kurze Dauer und sollte daher unproblematisch sein.

⁸⁵ Mündliche Mitteilung Jürg Mattis, Schweizerisches Landesmuseum Zürich.

⁸⁶ Banik 1994; Johnson 1984, S.108

5.3.3 Reinigung im Sauerstoffplasma

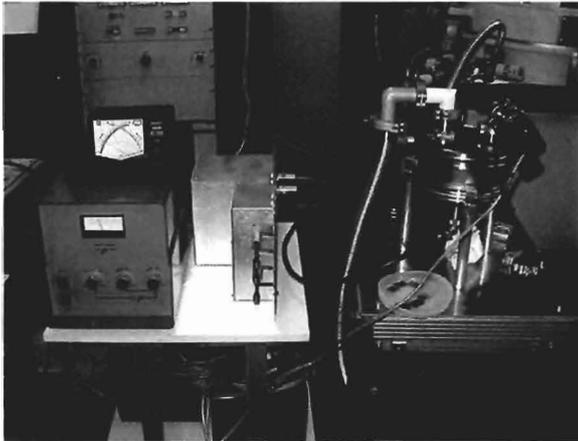


Abb. 20: Plasmaanlage

Die Reinigungstests im Sauerstoffplasma konnten aus zeitlichen Gründen nicht im vorgesehenen Umfang realisiert werden. Zwei Probensätze wurden in einer Hochfrequenz Plasmaanlage an der Ecole d'Ingénieurs du Canton de Neuchâtel, Le Locle behandelt (Abb. 20). Variiert wurden die Parameter Behandlungsdauer (45 Minuten und 60 Minuten), sowie das verwendete Gas (reiner Sauerstoff und ein Sauerstoff-Schwefel-Fluor Gasmisch) (Tab. 4b) Temperaturmessungen konnten keine durchgeführt werden.

5.4 Untersuchungsergebnisse

Da insgesamt sechs Überzüge mit unterschiedlichen Eigenschaften in die Untersuchung eingeschlossen sind, ist eine direkte Vergleichbarkeit der Resultate zwischen den verschiedenen Überzügen nur bedingt gegeben. Direkt vergleichbar sind jeweils die Proben innerhalb desselben Überzuges, also beispielsweise die Gruppe aller Probepfättchen mit einem Schellack Überzug. Innerhalb dieser Gruppe lassen sich sowohl die untersuchten Reinigungsverfahren, als auch der Einfluss der untersuchten Behandlungsparameter direkt vergleichen. Für die ersten beiden Reinigungsverfahren stellt das Lösevermögen des verwendeten Lösungsmittels der ausschlaggebende Faktor für die Effizienz der Behandlung dar. Diese kann daher nur gesamthaft für die drei Behandlungsmethoden beurteilt werden. Es muss hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass es Ziel der Untersuchung war, die drei Reinigungsmethoden als solches miteinander zu vergleichen und die Wirkung ausgewählter Behandlungsparameter besser zu verstehen. Es ging hingegen nicht darum, für die verschiedenen Überzüge das jeweils ideale Lösungsmittel zu bestimmen.

5.4.1 Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel

Die Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel war dasjenige Verfahren, das am eingehendsten untersucht wurde. Obwohl bei den Untersuchungen im wesentlichen nur drei Parameter variiert wurden (Behandlungsdauer, Agitation, Oberflächenbeschaffenheit), waren zahlreiche Testserien nötig, um zu gesicherten Aussagen zu gelangen.

Wie erwartet zeigten sich Unterschiede in der Löslichkeit der getesteten Überzüge. Beispielsweise gingen Paraloid B72 Überzüge in Aceton sehr rasch in Lösung, während sich Frigilene Überzüge nur schlecht lösten und eine entsprechend längere Immersionsdauer bis zur vollständigen Reinigung erforderten. Anders als bei den restlichen Überzügen wurde im Fall von Cosmoloid 80H nicht ein kontinuierliches in Lösung gehen des Überzuges beobachtet, sondern ein Ablösen von Teilen davon. Diese Phänomen lässt sich durch die schwache Adhäsion auf der Bleioberfläche sowie die vergleichsweise grosse Schichtdicke von Cosmoloid 80H Überzügen erklären.

Bei der Untersuchung des Parameters Behandlungsdauer zeigte sich deutlich, dass der Reinigungsvorgang nicht linear verlaufen muss. Mehrere Testserien mit eingefärbten Paraloid B-72 und Frigilene Überzügen ergaben, dass während der ersten Minuten der Behandlung ein bedeutender Teil des Überzuges in Lösung geht. Danach nimmt die Reinigungsrate jedoch stark ab und selbst eine sehr lange Immersionsdauer trägt nicht zu einer wesentlichen Verbesserung des Reinigungseffektes bei (Abb. 21).

Die im Vorfeld der Untersuchungen aufgestellte Hypothese, dass sich durch eine Agitation des Lösungsmittelbades, etwa mit Hilfe eines Magnetrührers die Effizienz der Behandlung wahrnehmbar steigern liesse, hat sich nicht bestätigt (Abb. 21). Es konnte kein wahrnehmbarer Unterschied festgestellt werden, zwischen den Proben, die in einem Bad mit Agitation und denen, die in einem Bad ohne Agitation gereinigt wurden.

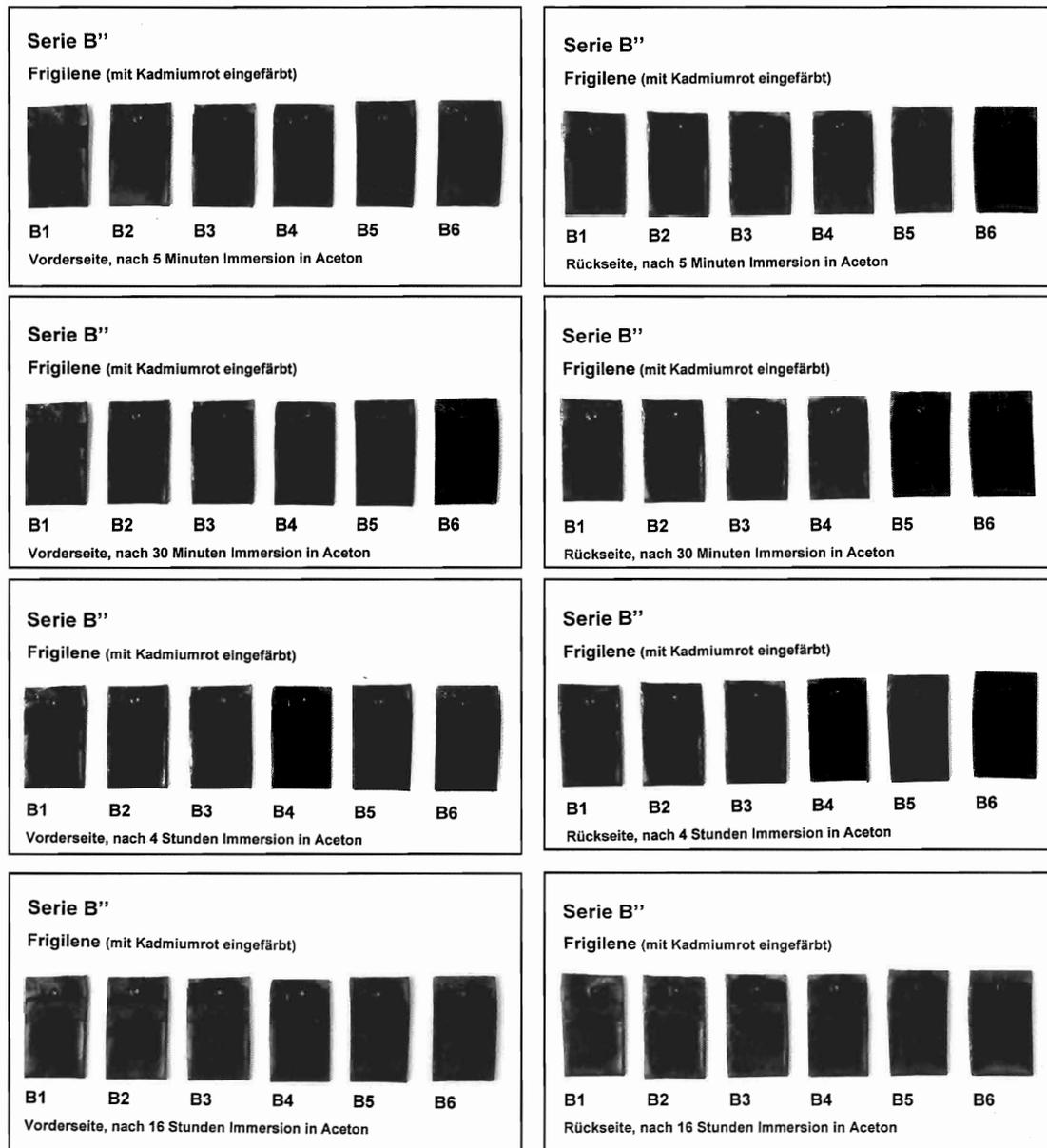


Abb. 21: Testserie mit eingefärbten Frigilene Überzügen. Die Proben wurden durch Immersion in Aceton gereinigt. Die Proben B1-B2 wurden durch einfache Immersion, die Proben B4-B6 durch Immersion in einem mit einem Magnetrührer bewegten Bad gereinigt.

Ebenfalls eindeutige Resultate zeigten sich bezüglich der Frage nach dem möglichen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf den Reinigungserfolg. Bei der Behandlung von Testplättchen mit einer rauhen, unregelmässigen und zerklüfteten Oberfläche zeigte sich, dass eine vollständige Reinigung schwieriger zu erreichen ist, als bei vergleichbaren Testplättchen mit einer glatten Oberfläche. Tests an einer Serie von Bleimünzen (Testabschläge) liessen keinen erschwerenden Einfluss eines Oberflächenreliefs auf das Behandlungsergebnis erkennen (Abb. 22).

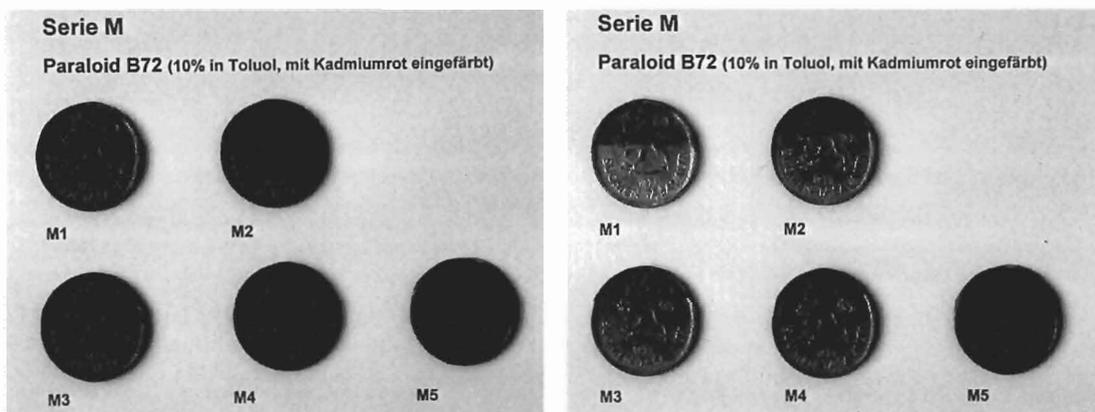


Abb. 22: Testserie M vor der Reinigung (links) und nach 30 Minuten Immersion in Aceton (rechts).

REM-Aufnahmen wurden beigezogen, um den Reinigungseffekt und die Auswirkung der untersuchten Parameter objektiv beurteilen zu können. Entgegen erster Vermutungen ergab die Auswertung der Bilder, dass es durchaus möglich ist, organische Überzüge allein durch Immersion in einem geeigneten Lösungsmittel vollständig zu entfernen. In den Fällen, wo eine sehr gute Löslichkeit bestand (beispielsweise bei Paraloid B72 in Aceton) reichen bereits eine relativ kurze Immersionsdauer aus, um eine vollständige Reinigung zu erreichen (Abb. 23). Besteht nur eine mässige Löslichkeit, können selbst bei einer langen Behandlungsdauer Reste des organischen Überzuges auf der Oberfläche zurückbleiben (Abb 24).

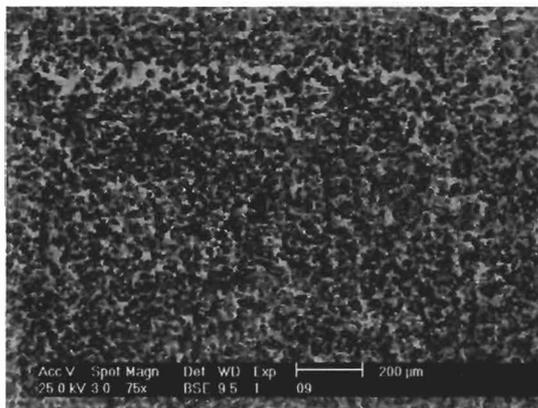


Abb. 23: REM-Aufnahme der Probe 09 (Paraloid B72) nach 30 Minuten Immersion in Aceton (BSI).

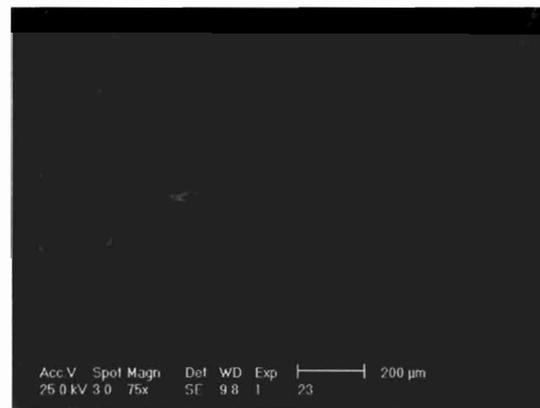


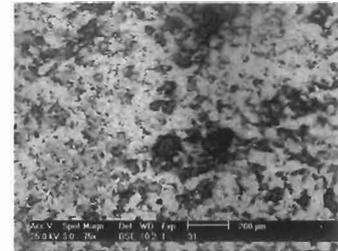
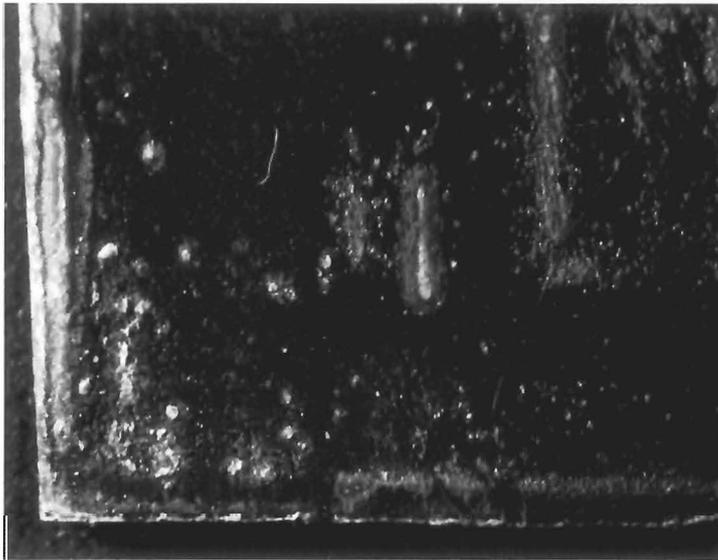
Abb. 24: REM-Aufnahme der Probe 23 (Cosmoloid 80H) nach 30 Minuten Immersion in Aceton (SEI). Sichtbar sind Reste des Überzuges (obere linke Bildhälfte).

Bei den untersuchten Proben wurde keine sichtbare Veränderung der Anordnung der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche beobachtet.

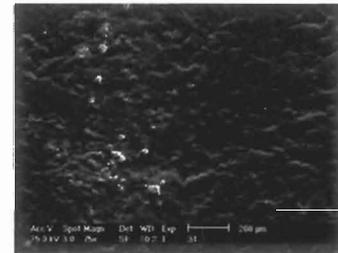
5.4.2 Reinigung in Lösungsmitteldämpfen

Die Reinigung in Lösungsmitteldämpfen stellt eine ausgesprochen effiziente und schonende Behandlungsmethode dar. Obwohl die Behandlungsdauer maximal 7 Minuten betrug, reichte

diese Zeit aus, um jede der 18 getesteten Proben erfolgreich zu reinigen. Die Beurteilung des Reinigungseffektes stützt sich wiederum hauptsächlich auf REM-Aufnahmen (Rückstreuелеktronenbilder). Abbildung 25 und 26 dokumentieren am Beispiel Frigilene und Paraloid B72 den eindrucklichen Reinigungseffekt der Behandlung in Trichloroethylendämpfen. Makroskopische Aufnahmen vor und nach der Behandlung belegen, dass es sich zudem um ein ausgesprochen schonendes Verfahren handelt. Die Überzüge liessen sich entfernen, ohne dass es dabei zu einer sichtbaren Veränderung der Anordnung und Lage der Korrosionsprodukte kam.

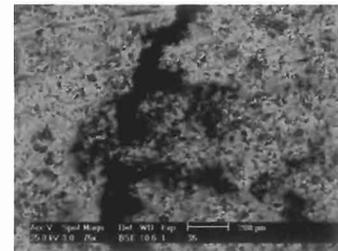
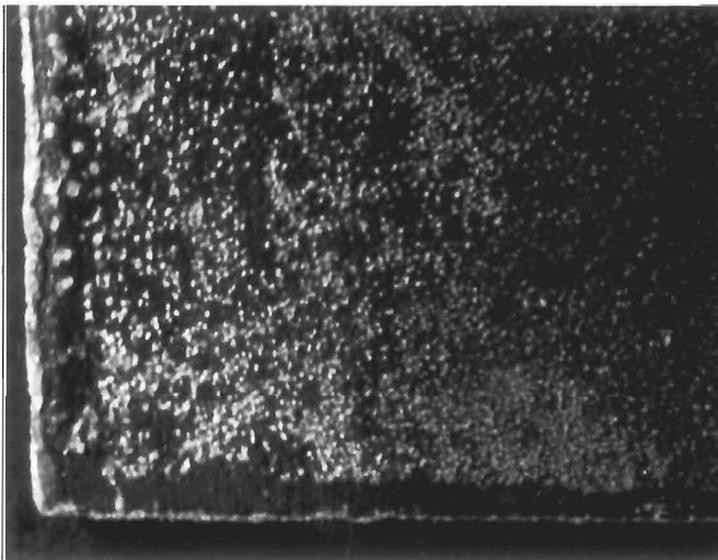


a

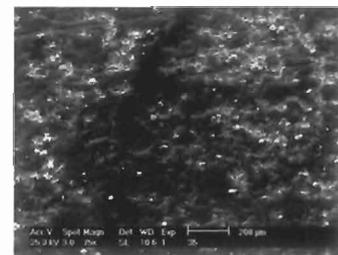


b

Abb. 25: Probe 31 (Frigilene) nach 7 Minuten in Trichloroethylendämpfen. REM-Aufnahmen dokumentieren die erfolgreiche Reinigung (a BSI, b SEI)



a



b

Abb. 26: Probe 35 (Paraloid B72) nach 7 Minuten in Trichloroethylendämpfen. Der auf Rückstreuелеktronenbild sichtbare, dunkle Schatten stammt wahrscheinlich von einem Rest des Überzuges (a BSI, b SEI).

5.4.3 Reinigung im Sauerstoffplasma

Die Reinigung im Sauerstoffplasma konnte nicht ausreichend untersucht werden, um hier bereits gültige Aussagen bezüglich der Eignung dieses Verfahrens machen zu können. Aus zeitlichen Gründen war es auch nicht möglich, von den 12 im Sauerstoffplasma behandelten Testplättchen REM-Aufnahmen anzufertigen. Auffällig ist die farbliche Veränderung der ursprünglich weiss, nach der Behandlung beige-gelb gefärbten Korrosionsprodukte (Abb. 27 und Abb. 28). Diese Veränderung wurde bei allen behandelten Proben beobachtet. Wahrscheinlich hängt sie mit während der Behandlung auftretenden Oxidationsprozessen zusammen.



Abb. 27: Probe 54 (Frigilene) nach der Reinigung im Sauerstoffplasma.



Abb. 28: Probe 58 (Paraloid B72) nach der Reinigung im Sauerstoffplasma.

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel der Arbeit war, mögliche Lösungswege für die Entfernung organischer Überzüge auf instabilen Bleiobjekten aufzuzeigen und ausgewählte Reinigungsmethoden auf ihre Eignung hin zu überprüfen. Die Problematik gealterter organischer Überzüge im Zusammenhang mit der potentiostatischen Reduktion wurde dargestellt und mögliche Erklärungen für die beobachteten Phänomene wurden angeführt. Die in der Praxis gemachte Erfahrung, dass organische Überzüge eine verlustfreie und vollständige Reduktion der Korrosionsprodukte verhindern und damit das angestrebte Behandlungsziel unmittelbar gefährden, hat sich auch in eigenen Versuchen bestätigt. Es zeigte sich deutlich, dass die Entfernung organischer Überzüge eine notwendige Vorbehandlung darstellt, um Bleiobjekte mit Hilfe der potentiostatischen Reduktion erfolgreich stabilisieren zu können.

Die vergleichende Untersuchung der drei ausgewählten Reinigungsverfahren konnte aus zeitlichen Gründen nicht im geplanten Umfang realisiert werden. Trotzdem lassen die bisher erhaltenen Resultate einige gesicherte Aussagen zu.

Entgegen erster Vermutungen ist es grundsätzlich möglich, einen organischen Überzug, ohne jede mechanische Unterstützung des Reinigungsprozesses, allein durch Immersion in einem geeigneten Lösungsmittel, vollständig entfernen. Eine unregelmässige Oberflächenstruktur, ähnlich derjenigen wie sie in der Regel bei originalen Objekten beobachtet wird, wirkt dabei zwar erschwerend, verhindert aber den Reinigungserfolg nicht unbedingt. Der Parameter Behandlungsdauer wurde lediglich bezogen auf das Verfahren insgesamt untersucht. Eine systematische Untersuchung des Lösungsvermögens unterschiedlicher Lösungsmittel auf die getesteten Überzüge war nicht Ziel der Arbeit. Die bisher gemachten Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, dass der Lösungsvorgang bei der Immersion nicht linear verläuft. Nach einer Phase, in der sich viel Material löst, nimmt die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses deutlich ab. Die gemachten Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass bei einer schlechten Löslichkeit des Überzuges, sich der Reinigungseffekt selbst durch eine sehr lange Immersionsdauer nicht mehr wesentlich steigern lässt.

Die Reinigung durch Lösungsmitteldämpfe ergab durchwegs sehr gute Resultate. Alle getesteten Überzüge liessen sich innerhalb kürzester Zeit erfolgreich entfernen. Die mit der Behandlung verbundene Wärmeeinwirkung auf das Objekt ist im Fall von Trichloroethylen nicht übermässig hoch und nur von kurzer Dauer.

Sowohl die Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel, als auch die Reinigung durch Lösungsmitteldämpfe scheinen geeignete Verfahren zu sein, wenn es darum geht, organische Überzüge von instabilen Bleiobjekten zu entfernen. Beides sind berührungslose Verfahren und daher der problematischen Oberflächenbeschaffenheit von Bleiobjekten mit aktiver Korrosion angepasst. Eine Veränderung der Korrosionsprodukte in ihrer Position wurde bei keinem der beiden Verfahren beobachtet. Die Reinigung in der Dampfphase überzeugt durch eine sehr hohe Effizienz der Behandlung. Bezüglich Behandlungsdauer und Reinigungsgrad erweist sich die Dampfreinigung der Reinigung durch Immersion überlegen. Ein wesentlicher Vorteil der Reinigung durch Immersion ist hingegen, dass es sich um ein sehr einfaches Verfahren handelt, das in der Regel problemlos durchgeführt werden kann. Die Reinigung mit Hilfe von Lösungsmitteldämpfen erfordert hingegen bereits spezielle Einrichtungen und zusätzliche Massnahmen. Steht, wie bei den

hier beschriebenen Versuchen, eine entsprechende Anlage zur Verfügung, stellt die Reinigung in Lösungsmitteldämpfen die optimale Behandlungsmethode dar. Eine solche Anlage lässt zudem die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl von Objekten zu und ist auch für andere Anwendungen interessant.

Die beiden Verfahren stossen dann an ihre Grenzen, sollte sich ein Überzug in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als unlöslich erweisen. In solchen Fällen könnte die Reinigung im Sauerstoffplasma oder die Laserreinigung eine sinnvolle Alternative darstellen. Grundsätzlich scheinen beide Techniken geeignet, um das angestrebte Behandlungsziel erreichen zu können. Ihr grosser Vorteil liegt darin, dass sie sich zum Entfernen aller organischer Überzüge eignen. Da es sich jedoch um komplexe Verfahren handelt, sind entsprechend umfangreiche Untersuchungen und Tests nötig, bevor eine abschliessende Beurteilung der Eignung möglich wird. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Reinigung im Sauerstoffplasma lassen diesbezüglich noch keine Aussagen zu.

Für die vergleichende Untersuchung wurde ausschliesslich künstlich hergestelltes Probenmaterial verwendet. Bei der Herstellung wurde vor allem darauf geachtet, dass die zahlreichen Probenkörper von identischer Qualität sind und eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, wie sie bei originalen Objekten beobachtet wird. Basierend auf einer Literaturrecherche wurden möglichst repräsentative Überzüge ausgewählt. Die Versuche wurden jeweils ausführlich dokumentiert und unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt. Durch Wiederholen einzelner Testreihen wurde die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Resultate überprüft. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf originale Objekte wird daher insgesamt als hoch eingeschätzt, bleibt jedoch noch abzuklären. In einem nächsten Schritt wäre es wichtig, zusätzliche Originalobjekte mit der diskutierten Problematik in die Untersuchung einzuschliessen.

Einige der gewonnenen Resultate sind schliesslich über den hier untersuchten Zusammenhang hinaus von Interesse. Die möglichst schonende Entfernung von gealterten, organischen Überzügen, insbesondere Wachs Überzügen, stellt beispielsweise auch bei archäologischen Eisenobjekten ein aktuelles Problem dar. Bezüglich der Schutzwirkung organischer Überzüge zeigte sich, dass die getesteten Produkte das Entstehen aktiver Korrosion bei sehr hohen Schadstoffkonzentrationen nicht wirksam verhindern können. Cosmoloid 80H und Paraloid B72 ergaben die beste Schutzwirkung. Bei den als Lösung mit dem Pinsel aufgetragenen Überzügen zeigte sich deutlich, wie entscheidend ein sorgfältiges Applizieren für die Schutzwirkung ist. Das Auftragen von zwei anstatt nur einer Schicht erhöht die Schutzwirkung beträchtlich.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um abzuklären, ob sich die Reinigung im Sauerstoffplasma und die Laserreinigung, als mögliche ergänzende Verfahren für die Reinigung mit Hilfe von Lösungsmitteln eignen. Insbesondere gilt es dabei abzuklären, welchen Risiken die Objekte durch die Wärmeeinwirkung ausgesetzt sind. Die Frage, wie die Bleiobjekte nach der Stabilisierung am besten vor einer erneuten aktiven Korrosion geschützt werden können, ist bislang ebenfalls noch nicht ausreichend geklärt. Weitere vergleichende Untersuchungen dazu wären wünschenswert. Diskutiert werden müsste in diesem Zusammenhang schliesslich auch die Frage, ob allenfalls anorganische Schutzüberzüge eine sinnvolle Alternative zu den organischen Schutzüberzügen darstellen.

7. VERZEICHNISSE

7.1 Bibliographie

- ANKERSMIT, H.A.; VAN LANGH, R. (1998) – The Removal of Laquers from silver by steam. *In: Metal 98; Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Draguignan-Figanières, France, 27-29 May 1998, S.192.*
- BANIK, G.; KRIST, G. (Hrsg.) (1984) – *Lösungsmittel in der Restaurierung*, Wien 1984.
- BERTHOLON, R.; RELIER, C. (1990) – Les métaux archéologiques. *In: La conservation en archéologie*, Marie Cl. Berducou (Hrsg.), Masson, Paris 1990, S.163-221.
- BERTHOLON, Régis (2000) – *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques: Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*. Diss. Université Paris I, Panthéon-Sorbonne U.F.R. D'art et d'archéologie, 2000, unveröffentlicht.
- BLASKETT, D.R.; BOXALL, D. (1990) – *Lead and its alloys*, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1990.
- BRACHERT, Thomas (1985) – *Patina: von Nutzen und Nachteil der Restaurierung*, Callwey, 2. Aufl., München 1995.
- CALEY, E.R. (1955) – Coatings and incrustations on lead objects from the Agora and the method used for their removal. *In: Studies in Conservation 2/1955, S.49-54.*
- CARRADICE; CAMPBELL, S.A. (1994) – The conservation of lead communion tokens by potentiostatic reduction. *In: Studies in Conservation 39/1994, S.100-106.*
- CHAPPE, Marie; HILDENHAGEN, Jens; DICKMANN, Klaus (2001) – Laser Irridation of Medieval Pigments at IR-, VIS- and UV-Wavelengths. *In: Lacona IV, Lasers in the conservation of artworks*, Paris 11-14 september 2001, S. 143-146.
- COOPER, Martin (1998) – *Laser Cleaning in Conservation: an Introduction*, Butterworth Heinemann, Oxford 1998.
- CRONYN, J.M. (1990) – *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London 1990.
- DANIELS, V.D.; HOLLAND, L.; PASCOE, M.W. (1979) – Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities. *In: Studies in Conservation 24/1979, S.85-92.*
- DAVIS, Mary; HUNTER, Fraser; LIVINGSTONE Alec (1995) – The Corrosion, Conservation and Analysis of a Lead and Cannel Coal Necklace from the Early Bronze Age. *In: Studies in Conservation 1995/40, S.257-264.*
- DEGRIGNY, Christian (1997) – *Etude de la dégradation des objets en plomb dans les collections publiques et des moyens de les stabiliser et de les conserver à long terme*. Rapport Laboratoire Arc'Antique, Nantes 1997, unveröffentlicht.

- DEGRIGNY, Christian; LE GALL, René (1999) – Conservation of Ancient Lead Artefacts Corroded in Organic Acid Environments: Electrolytic Stabilisation/Consolidation. *In: Studies in Conservation* 44/1999, S.157-169.
- DEGRIGNY, Christian (2000) – *Examen d'une selection de pieces du medailler du musée de Picardie: Etude comparative de différents moyens d'expertise*. Rapport Laboratoire Arc'Antique, Nantes 2000, unveröffentlicht.
- DEGRIGNY, Christian (2001) – *Introduction to the use of electrolytic techniques in conservation*. EVTEK Institute of Art and Design, Conservation Department, Vantaa, Finland, 2001, unveröffentlicht.
- EGGERT, Gerhard (1994) – *Metallreduktion in Flüssigkeiten*. *In: Metall-Restaurierung, Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie*. Peter Heinrich (Hrsg.), Callwey, München 1994, S. 126-137.
- ENDERLY, C.; LANE, H. (1985) – The Conservation of the Lead Figure from Toprakale. *In: Lead and Tin, Studies in Conservation and Technology. UKIC Occasional Papers* Number 3, S.47-51.
- GOTTLIEB, Birthe; GOTTLIEB, Claus; SJÖGREN, Anker; JAKOBSEN, Tove (1993) - A New Method for Cleaning and Conservation of Lead Objects Using Hydrogen and Oxygen Plasma. *In: ICOM, 10th Triennial Meeting Washington, DC, USA 22-27 August 1993*, S.767-771.
- GRAEDEL, T.E. (1994) – Chemical Mechanisms for the Atmospheric Corrosion of Lead. *In: Journal of the Electrochemical Society*, Vol.141, No.4, April 1994, S.922-927.
- GREEN, Lorna (1989) – A Re-Evaluation of Lead Conservation Techniques at the British Museum. *In: Conservation of Metals. International Restorer Seminar Veszprém, Hungary* (Jaro, M. ed.) 1-10 July 1989, S.121-130.
- GUIDA, G.; MARABELLI, M.; REINDELL, I. (1980) – Restoration and Storage of Lead Artifacts. *In: Restaurator* (4/1980), S.227-237.
- HAMMER, Peter (1993) – *Metall und Münze*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1993.
- JOHNSON, Rosemarie (1984) – The Removal of Microcrystalline Wax from Archaeological Ironwork. *In: Adhesives and Consolidants. IIC Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, 2-8 September 1984, S.107-109.
- JOHNSON, Rosemarie (1984) – The Removal of Microcrystalline Wax from Archaeological Ironwork. *In: Adhesives and Consolidants. IIC Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, 2-8 September 1984, S.107-109.
- KOLLER, J.; BAUMER, J. (2000) – Organische Überzüge auf Metallen, Teil 1, Lacke. *In: Arbeitsblätter für Restauratoren*, 2000/1 Gruppe 19, S.201-225.
- KOLLER, J.; BAUMER, J. (2000) – Organische Überzüge auf Metallen, Teil 2, Wachse und Emulsionen. *In: Arbeitsblätter für Restauratoren*, 2000/2 Gruppe 19, S.227-241.

- LANE, H. (1975) – The Reduction of Lead. *In: Conservation in Archaeology and the Applied Arts, IIC*, London 1975, S.215-218.
- LANE, H. (1979) – Some Comparisons of Lead Conservation Methods Including Consolidative Reduction. *In: The Conservation and Restoration of Metals*, Scottish Society for Conservation and Restoration, University of Edinburgh 1979, S. 50-60.
- LANE, H. (1987) – The Conservation and Storage of Lead Coins in the Department of Coins and Metals, British Museum. *In: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artefacts* (ed. Black, J.), Summer Schools Press, London 1987, S.149-153.
- MAC LEOD, I.D.; WOZNIAK, R. (1996) – Corrosion and Conservation of Lead in Sea Water. *In: ICOM, 11th Triennial Meeting Edinburgh*, 1-6 September 1996, S.884-890.
- MATTIAS, S.; MAURA, G.; RINALDI, G. (1984) – The Degredation of Lead Antiquities from Italy. *In: Studies in Conservation* 29/1984, S.87-92.
- MOFFETT, D.L. (1996) – Wax Coatings on Ethnographic Metal Objects: Justifications for Allowing a Tradition to Wane. *In: JAIC Journal of the American Institute for Conservation* (35/1996), S.1-7.
- MOTTNER, Peter (1998) – Denkmäler aus Blei, Zinn und Zink: Materialforschung, Restaurierung, Konservierung. *In: Metallrestaurierung, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, M. Petzet (Hrsg.), München 1998, S.100-112.
- MOUREY, W (1996) – Synthèse des Essais sur les Revêtements de Protection des Métaux (1986-1995). *In: Metal 95; Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Semur en Auxois*, 25-28 Sept. 1995, S.225-227.
- NOSEK, Elisabeth, M. (1985) – The Investigation and Conservation of a Lead Paten from the Eleventh Century. *In: Studies in Conservation* 30/1985, S.19-22.
- ORGAN, R.M. (1963) – The consolidation of fragile metallic objects. *In: Recent Advances in Conservation*, ed. G.Thomson, Butterworths, London 1963, S.128-134.
- ORGAN, R.M. (1972) – The corrosion of Tin, Copper, Iron and Steel and Lead. *In: Preservation and Conservation: Principles and Practices. Proceedings of the North American International Regional Conference*, Williamsburg, Virginia, and Philadelphia, Pennsylvania, September 10-16, 1972, S.243-256.
- ORGAN, R.M. (1977) – The current status of the treatment of corroded metal artifacts. *In: Corrosion and Metal Artifacts*. (Brown, B.F., Brunett, H.C., Chase, W.T., Goodway, M., Kruger J., Pourbaix, M., eds.) Washington, D.C.: U.S.Department of Commerce, NBS Special Publication 479, 1977. S.107-142.
- PETROU-LYKIARDOPOULOU, M. (1987) – Coping with the Problems of Decay of Byzantine Lead Seals in the Numismatic Museum of Athens: Consolidative Reduction and Storage Conditions. *In: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artefacts* (ed. Black, J.), Summer Schools Press, London 1987, S.165-167.
- PLENDERLEITH, H. J.; WERNER, A. E. (1971) – *The Conservation of Antiquities and Works of Art*. 2nd edition, Oxford University Press, London 1971.

- PLINIUS der Ältere – *Über Blei und Zinn: Naturalis historia XXXIV*, 156-178 und 33, 94 und 106-108. Übersetzt und kommentiert von der Projektgruppe Plinius (Hrsg.), Arbeitskreis Archäometrie und Fachgruppe analytische Chemie. Werkhefte der Universität Tübingen: Reihe A, Naturwissenschaften 10. Attempto Verlag, Tübingen 1989.
- PREUSSER, Frank (1983) – Korrosion, Reinigung und Konservierung von Metallgegenständen: Zinn und Blei. In: *Weltkunst* 53. Jahrgang, Nummer 6, 15. März 1983, S.733-735
- RATHGEN, Friedrich (1924) – *Die Konservierung von Altertumsfunden*, 2. Aufl. Berlin, Leipzig 1924.
- RAYCHAUDHURRI, M.; BRIMBLECOMBE, S. (2000) – Formaldehyde Oxydation and Lead Corrosion. In: *Studies in Conservation* 45/2000, S.226-232.
- RUTLEDGE, S. K.; BANKS, B. A.; CALES, M. (1994) – Atomic oxygen treatment for non-contact removal of organic protective coatings from painting surfaces. In: *Materials Issues in Art and Archaeology*, Vol. 4 Materials Research Society Symposium Proceedings 352, Pittsburgh: Materials Research Society, S.161-166. NASA TM-106650.
- RUTLEDGE, S. K.; BANKS, B. A.; FORKAPA, M.; STUEBER, T.; SECHKAR, E.; MALINOWSKI, K. (2000) – Atomic oxygen treatment as a method of recovering smoke-damaged paintings. In: *JAIC Journal of the American Institute for Conservation* (39/2000), S. 65-74.
- SCOTT, D.A. (1991) – *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. The J.Paul Getty Trust, 1991.
- STAMBOLOV, Todor; BLECK, Rolf-Dieter, EICHELMANN, Norbert (1988) – Korrosion und Konservierung von Kunst- und Kulturgut aus Metall II. In: *Restaurierung und Museumstechnik*, Band 9. Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar 1988.
- STOS-GALE, Z. (1985) – Extraction of Lead from its Ores, In: *Lead and Tin, Studies in Conservation and Technology*. UKIC Occasional Papers Number 3, S. 3-7.
- STOYE, Dieter (1993) – *Paints, coatings and solvents*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993.
- TETREAULT, Jean; SIROIS, Jane; STAMATOPOULOU, Eugénie (1998) – Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments. In: *Studies in Conservation* 43/1998, S.17-32.
- THICKETT, David; BRADLEY, Susan; LEE, Lorna (1998) – Assessment of the risks to metal artifacts posed by volatile carbonyl pollutants. In: *Metal 98; Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*. Draguignan-Figanières, France, 27-29 May 1998, S.260-264.
- THORN, Andrew (1992) – Safer Solubility. In: *Studies in Conservation* 37/1992, S.12-21.
- TURGOOSE, S. (1985) – The Corrosion of Lead and Tinn: Before and After Excavation. In: *Lead and Tin, Studies in Conservation and Technology*. UKIC Occasional Papers Number 3, S.15-25.

WERNER, A. E. (1966) – Two Problems in the Conservation of Antiquities: Corroded Lead and Brittle Silver. In: *Application of Science Examination of Works of Art*, Museum of fine Arts, Boston, MA, 1966, S.96-104.

7.2 Abbildungsnachweis

- Abb. 1 Phasendiagramme für Blei-Zinn und Blei-Antimon Legierungen
- Abb. 2 Ergebnis eines beschleunigten Korrosionstests für Blei
- Abb. 3 Schematische Darstellung des Korrosionsmechanismus aktiver Bleikorrosion
- Abb. 4 Typisches Erscheinungsbild aktiver Bleikorrosion in einem frühen Stadium
- Abb. 5 Schematische Darstellung der Schaltung für die elektrolytische Reduktion
- Abb. 6 Unterteilung der Überzüge auf Metallen
- Abb. 7 Test zur künstlichen Bleikorrosion
- Abb. 8 Bleisiegel aus dem finnischen Nationalmuseum
- Abb. 9 Detailaufnahme Bleisiegel
- Abb. 10 Detailaufnahme Bleisiegel
- Abb. 11 Schematische Darstellung des Phänomens unvollständiger Reduktion
- Abb. 12 Schematische Darstellung des Phänomens von Oberflächenverlust
- Abb. 13 Detailaufnahme Probe 02
- Abb. 14 Detailaufnahme Probe 05
- Abb. 15 Spannungs-Zeit Messkurve der Probe 05
- Abb. 16 Sämtliche Proben der Hauptserie nach Abschluss der Präparation
- Abb. 17 REM-Aufnahme Bleisiegel
- Abb. 18 Versuchsanordnung der Reinigung durch Immersion
- Abb. 19 Versuchsanordnung der Reinigung durch Immersion mit Agitation
- Abb. 20 Plasmaanlage
- Abb. 21 Testreihe B“, Reinigung durch Immersion
- Abb. 22 Testreihe M
- Abb. 23 REM-Aufnahme Probe 09 nach der Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel
- Abb. 24 REM-Aufnahme Probe 23 nach der Reinigung durch Immersion in Lösungsmittel
- Abb. 25 Probe 31 nach der Reinigung in Trichloroethylendämpfen
- Abb. 26 Probe 35 nach der Reinigung in Trichloroethylendämpfen
- Abb. 27 Probe 54 nach der Reinigung im Sauerstoffplasma
- Abb. 28 Probe 58 nach der Reinigung im Sauerstoffplasma
- Abb. 29 Elektrolytische Reinigung der Probeplättchen
- Abb. 30 Probenplättchen nach Auftragen des organischen Überzuges
- Abb. 31 Beschleunigte Korrosion
- Abb. 32 Auswirkung unterschiedlicher Essigsäurekonzentrationen
- Abb. 33 Probe 28 (Schellack) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 34 Probe 32 (Frigilene) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 35 Probe 36 (Paraloid B72) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 36 Probe 40 (Airflex EP1) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 37 Probe 44 (Paraffin 56) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 38 Probe 48 (Cosmoloid 80H) nach Abschluss der Präparation
- Abb. 39 Versuchsanordnung E_{corr} -Messungen

- Abb. 40 Spannung-Zeit Kurven (E_{corr} -Kurven)
 Abb. 41 E_{corr} Messresultate
 Abb. 42 Potentiostat und Versuchsanordnung
 Abb. 43 Messkurven von Probe 05
 Abb. 44 Röntgenfluoreszenz Spektrum des untersuchten Bleisiegels
 Abb. 45 Röntgenfluoreszenz Spektrum Probepfättchen
 Abb. 46 FTIR-Spektrum des ungealterten Frigilene Überzuges.
 Abb. 47 FTIR-Spektrum des gealterten Frigilene Überzuges.
 Abb. 48 FTIR-Spektrum des ungealterten Cosmoloid 80H Überzuges.
 Abb. 49 FTIR-Spektrum des gealterten Cosmoloid 80H Überzuges.
 Abb. 50 REM-Aufnahme des Bleisiegels mit gealtertem Überzug
 Abb. 51 REM-Aufnahme des Bleisiegels mit gealtertem Überzug
 Abb. 52 Gereinigte Oberfläche (Probe 06, Frigilene) nach 30 Minuten Immersion in Aceton
 Abb. 53 Gereinigte Oberfläche (Probe 07, Frigilene) nach 4 Stunden Immersion in Aceton
 Abb. 54 Gereinigte Oberfläche (Probe 08, Frigilene) nach 16 Stunden Immersion in Aceton
 Abb. 55 Gereinigte Oberfläche (Probe 31, Frigilene) nach 7 Minuten in Trichloroethyldämpfen

Tabellen

- Tab. 1 Mögliche Korrosionsprodukte auf Bleiobjekten
 Tab. 2 Ausgewählte Überzüge
 Tab. 3 Ausgewählte Lösungsmittel
 Tab. 4 Übersichtstabelle zur Präparation und Behandlung der Probenhauptserie

7.3 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|--|
| AE | Arbeitsselektrode |
| Aufl. | Auflage |
| BSI | Backscattered electron image (Rückstreuungselektronenbild) |
| Diss. | Dissertation |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektrometrie |
| et al. | et alii (und andere) |
| FTIR | Fouriertransform Infrarotspektroskopie |
| GE | Gegenelektrode |
| Hrsg. | Herausgeber |
| Jh. | Jahrhundert |
| Laser | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PVAC | Polyvinylacetat |
| RE | Referenzelektrode (Bezugselektrode) |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| S. | Seite |
| SEI | Secondary electron image (Sekundärelektronenbild) |
| SHE | Standard Hydrogen Electrode (Normalwasserstoffelektrode) |
| v.Chr. | vor Christus |
| vgl. | vergleiche |

8. ANHANG

8.1 Liste der verwendeten Materialien und Apparate

Überzüge

Airflex® EP1

PVAC Poly(vinyl acetat), wässrige Emulsion

Air Products Polymers GmbH & Co.KG, Johannes-Hess-Strasse 24/1129, D-84489 Burghausen

Tel.: +49(0) 8677 832252

Fax.: +49(0) 8677 831905

www.airproducts.com

Cosmoloid® 80H

Mikrokristallines Wachs

Alois K. Diethelm AG, Lascaux Farbenfabrik, Zürichstrasse 42, CH-8306 Brüttisellen

Tel.: +41(0)1 833 07 86

Fax.: +41(0)1 833 61 80

www.lascaux.ch

Frigilene®

Nitrozelluloselack

Conservation Resources (UK) Ltd., Units 1,2 & 4, Pony Road, Horspath Industrial Estate,

Cowley, Oxfordshire OX4 2RD, England

Tel.: +44(0)1 865 747 755

Fax.: +44(0)1 865 747 035

www.conservationresources.com

Paraffin, Paraffin Wax Pastillated Gurr® 56C

BDH Laboratory Supplies, A Division of Merck Ltd.

Poole, BH 15 1TD, Dorset UK

Tel.: +44(0)1202 669 700

Paraloid® B72

PMMA Poly(methyl methacrylate), Ethylmethacrylat/Methylacrylat Copolymer

Alois K. Diethelm AG, Lascaux Farbenfabrik, Zürichstrasse 42, CH-8306 Brüttisellen

Tel.: +41(0)1 833 07 86

Fax.: +41(0)1 833 61 80

www.lascaux.ch

Schellack, natürliches Harz

60440 Blätterschellack hell

Kremer Pigmente, Farbmühle, D-88317 Aichstetten

Tel.: +49(0)75 6591120

Organische Säure

Essigsäure (Eisessig) CH_3COOH , 100% zur Analyse
Merck KGaA, D-64271 Darmstadt
Tel.: +49(0)6 151 720

Lösungsmittel

Aceton

Prochimie Avenches SA, Route industrielle 1, CH-Avenches
Tel.: +41(0)26 676 96 96

Cyclohexan

Districhimie SA, CH-1024 Ecublens
Tel.: +41(0)21 69169 65

Trichloroethylen

Prochimie Avenches SA, Route industrielle 1, CH-Avenches
Tel.: +41(0)26 676 96 96

Pigmente

Kadmiumrot rein hell

Sax Farben AG, Lack- und Farbenfabrik, CH-8902 Urdorf
Tel.: +41(0)1 734 43 20

Kobaltblau 18 149 K 5 *** (CoOAl_2O_3)

Schmincke, H. Schmincke & Co., Otto-Hahn-Strasse 2, D-40699 Erkrath
Tel.: +49(0)211 2509-0
www.schmincke.de

Technische Apparate und Instrumente

Bezugselektrode (Referenzelektrode)

Ag/AgCl reference electrode
 Ω Metrohm AG, CH-9101 Herisau
Tel.: +41(0)71 353 85 85
Fax.: +41(0)71 353 89 01
www.metrohm.ch

Entfettungsanlage,

Typ PF, Fabr.Nr. 81836, TechnoChemie AG, Zürich (Hersteller existiert nicht mehr)

FTIR

Perkin Elmer, FT-IR Microscope, i-Series
Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FT-IR Spectrometer

Magnetrührer

Variomag® Elektronikrührer, Multipoint HP

Multimeter

Digital Multimeter, Vellman® DVM92

Potentiostat

Princeton Applied Research, Potentiostat/Galvanostat Model 263A
Software Programm : 352 SoftCorr III

REM (Bilder Probepfättchen)

Philips XL 30 ESEM-FEG

Stromquelle

AC/DC Power supply, Type 719
Mascot AS, P.O. Box 177, N-1601 Fredrikstad, Norway
Tel.: +47 6936 4300

8.2 In der Literatur genannte Überzüge für Bleiobjekte

Auswahl von Textstellen in chronologischer Ordnung

1924

«Zuletzt nimmt man eine Bürste, mit der man vorher einige Male über Wachs gefahren ist, bestreicht mit ihr die noch warme Bleisache und reibt endlich mit einem Lederlappen ab.»

«Paraffin, Zelluloselack und Harzlösungen haben sich durchaus nicht bewährt; Leinölüberzüge sind ganz zu verwerfen.»

Rathgen 1924, S.107 - 108

1955

«After an object has been cleaned and dried it may be coated with a suitable protective film. The author has used ordinary paraffin wax for this purpose with satisfactory results. His procedure is to place the object in a wire basket and immerse in molten paraffin maintained at about 100°C until no more air or vapour bubbles rise from the object, and then to lift the object and basket from the molten wax and allow the object to drain with frequent change of position until it has become entirely cold. By this procedure a fragile or porous object is strengthened by being impregnated with wax, and any kind of a lead object is provided with a thin, uniform coating that effectively prevents oxidation.»

Caley 1955, S.53

1966

«Although a protective film of lead peroxide is formed in those techniques in which the current is reversed after reduction, it is still advisable, in view of the susceptibility of lead to corrosion under adverse conditions of storage, to apply a further protective coating. For this purpose the lead object is first thoroughly dried in a drying oven at about 80°C for at least 24 hours, and then immersed either in molten paraffin wax of PM50°C or in a molten microcrystalline wax, such as Cosmolloid 80H. When no further bubbles of air appear, the object is removed from the wax and placed on absorbent tissue paper so that the excess of wax can drain away. Any local pockets of wax which may remain on the object can be remelted by means of a stream of hot air from a hot air blower and removed with small pieces of blotting paper.»

Werner 1966, S.98

1967

«In 1967, preliminary conservation efforts were made, consisting of impregnating the paten with resin (polyvinyl acetate) and glueing together the individual fragments.»

Nosek 1985, S.19

1971

«The [...] object is transferred to a bath of molten paraffin wax or preferably molten microcrystalline wax, such as Cosmolloid 80H. When no more bubbles of air appear around the object, it is removed from the molten wax and placed on absorbent tissue paper or blotting paper so that the excess of wax can drain away. Any local pockets of wax remaining in hollows can be remelted with a hot-air blower and removed with small wads of blotting-paper.»

«Also the waxing process does not guarantee protection over a long period of time.»

Plenderleith und Werner 1971, S.270

1972

«The object should then be dried rapidly in hot air and impregnated with microcrystalline wax.»

Organ 1972, S.255

1977

«Often these leaden things have been saved for us by earlier conservators who brushed shellac varnish all over it as a consolidant. [...] We hope that some conservator will have spotted the condition in time and have sprayed it with shellac – which is a safe varnish – in order to hold the powder together until we can deal with it. [...] Then we can dry it of and wax it and it is completed.»

Organ 1977, S.134-135

1983

«...und lose Bereiche mit mikrokristallinem Wachs (eventuell auch Kunstharz) zu festigen. Von der Einbettung besonders fragiler Objekte in Kunstharzblöcke würde ich persönlich abraten...»

Preusser 1983, S.735

1985

«Derartige Vorgänge [«Bleifress»] lassen sich meist schon durch leichtes Imprägnieren mit Bienenwachslösung abstoppen, nachdem das locker aufsitzende Korrosionsprodukt abgepinselt wurde.»

Brachert 1985, S.157

1985

«In the last phase of the conservation procedure, two preprotective layers were applied to the surface of the metal to prevent further corrosion. The first coating consisted of hydrophobic silicone resin (made by Wacker) which prevents condensation of moisture on the surface of metals. Afterwards, the paten was immersed in a molten microcrystalline wax (Cosmolloid 80 H).»

Nosek 1985, S.21

1987

«During storage and display some protection from organic acids can be given by impregnating the artefacts with microcrystalline wax [...] Lead artefacts should never be coated with acrylic laquers as, in the presence of moisture and humidity, these may decompose to form acetic acid which will attack the lead.»

North 1987, S.245

1987

«After drying well they are immersed in a molten microcrystalline wax. Other coatings have been used, such as Incralac or Paraloid B-72.»

Petrou-Lykiardopoulou 1987, S.166

1988

«Alte Schichten aus Celluloselack, Harzen oder Leinöl, die manchmal auf Blei angetroffen werden, sollten im Interesse des Objektes abgenommen werden, da sie zur Zersetzung neigen, wobei organische Säuren, Kohlendioxid und Wasserstoffperoxid freigesetzt werden. Diese Zerfallsprodukte greifen Blei an. «

«Wachsen und Paraffinen sollte der Vorzug vor anderen organischen Materialien gegeben werden., wenn Bleigegegenstände durch Schutzüberzüge konserviert werden sollen.»

Stambolov 1988, S.10

1990

«Crumbling carbonate crusts may be consolidated only with resins which do not contain nor break down to form organic acids; many waxes, PVAC, etc., are thus excluded.»

«It is usual to prevent surface contamination and corrosion of clean lead by the application of a coat of synthetic resin, but as with consolidants the choice is restricted to those which are free from organic acids.»

Cronyn 1990. S.208

1993

«Application of an organic coating (paraffin wax) on the newly created oxide layer is advisable, if loosely adherent material is to be kept in situ.»

Gottlieb et al 1993, S.771

1995

«The beads were consolidated by immersion in 5% Paraloid B-72 in propanone(acetone); they remained in this solution until no air bubbles could be seen rising from the objects. On removal they were briefly blotted dry of excess consolidant on soft tissue and allowed to air-dry. This treatment adhered the remaining pyromorphite to the surface and prevented the cerussite from powdering further.»

Davis et al. 1995, S.260

1998

«Zur temporären Konservierung kann die gereinigte und ansonsten weitgehend im gealterten Zustand belassene Oberfläche mit Wachs behandelt werden.»

Mottner 1998, S.102

Ohne genauere zeitliche Zuordnung**vor 1987**

«The majority of them had been previously cleaned and covered with Canada balsam.»

Petrou-Lykiardopoulou 1987, S.165

vor 1989

«Shellac appears to have been widely used prior to 1960 to consolidate corrosion and to coat the lead seals. Cosmolloid 80H, a microcrystalline wax, was used on the lead seals after consolidative reduction until the 1970's. The use of this wax with a melting point of 80°C has been gradually discontinued and paraffin wax, with a lower melting point of 45°C, used in its place.

More recently a range of non-wax materials has been used to coat lead after treatment. These include Frigilene and Ercalene, both nitrocellulose lacquers, and Paraloid B72 an ethyl methacrylate methyl acrylate copolymer applied as a 10% solution in acetone.»

Green 1989, S.123

vor 1993

«During the years, the coins have been treated in different ways and protected with different coatings mainly paraffin wax.»

Gottlieb et al 1993, S.767

Kein Überzug nach der Behandlung**1994**

Nach potentiostatischer Reduktion, Spülung, Trocknung und Polieren der Oberfläche:

„No further treatment should be necessary as exposure to clean air will rapidly form a protective carbonate layer. After restoration the tokens were transferred to the plastic coin cabinets, which will be stored in metal cabinets; the absence of any organic acid vapour should ensure their long-term stability.“

Carradice and Campbell 1994, S.103

8.3 Präparation der Probelplättchen

Die aus einem Blech ausgeschnittenen Probelplättchen messen 25mm x 15mm x 1,5mm und sind im oberen Randbereich zum einfacheren Fixieren mit einem Loch versehen. Eine eingeritzte Nummer sowie eine Kennzahl garantieren jederzeit eine eindeutige Identifizierung der Plättchen.

8.3.1 Elektrolytische Reinigung

Elektrolyt: NaOH 1% w/v, in deionisiertem Wasser (Raumtemperatur)
Spannung: -1,3V/Ag-AgCl
Anode: rostfreier Stahl
Dauer: 10 Minuten

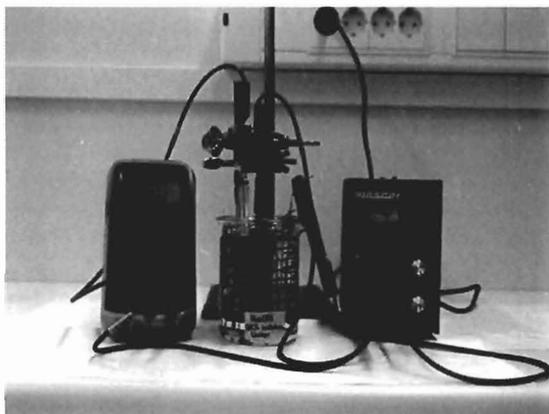


Abb. 29: Elektrolytisch Reinigung der Probelplättchen

Für die Reinigung wurden die Bleiplättchen jeweils kathodisch geschaltet. Als Anode (Gegenelektrode) wurde ein Gitter aus rostfreiem Stahl verwendet. Die Reinigung fand in Serien von je fünf Plättchen bei -1,3V/Ag-AgCl statt (Abb. 29). Bei dieser Spannung kann eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode (Probelplättchen) ausgeschlossen werden.⁸⁷ Um identische Bedingungen beizubehalten, wurde der Elektrolyt regelmässig ausgewechselt und die Anode nach jedem Durchgang in verdünnter Salpetersäure passiviert (7%, HNO₃).

Die gereinigten Probelplättchen wurden mit Leitungswasser während 15 Minuten gespült und anschliessend mit einem Papiertuch abgerieben, um reduziertes Material von der Oberfläche zu entfernen.⁸⁸ Um eine erneute Verunreinigung der Oberfläche zu verhindern, wurden die Plättchen nur noch mit Handschuhen oder mit einer Kunststoffpincette manipuliert. Eine atmosphärische Korrosion der nach der elektrolytischen Reinigung sehr reaktiven Metalloberfläche wurde weitgehend verhindert, indem die Bleiplättchen bis zum Auftragen des Überzuges in Aceton aufbewahrt wurden.

⁸⁷ Die Wasserstoffbildung setzt bei etwa -1,45V/Ag-AgCl ein.

⁸⁸ Zum Spülen von Bleiobjekte sollte stets Leitungswasser verwendet werden. In Destilliertem oder deionisiertem Wasser wird Blei unter Bildung von Bleihydroxid stark angegriffen.

8.3.2 Applikation des Überzuges

Applikationsmethoden :

- Lösung**
- 1) Schellack, gelöst in Ethanol 7% w/v, 1 Schicht mit Pinsel aufgetragen
 - 2) Frigilene, gelöst in Xylol, n-Butylacetat, n-Butanol, exakte Konzentration unbekannt, 1 Schicht mit Pinsel aufgetragen
 - 3) Paraloid B-72 gelöst in Aceton, 1 Schicht mit Pinsel aufgetragen
 - 4) Airflex EP1, wässrige Lösung, exakte Konzentration unbekannt, 1 Schicht mit Pinsel aufgetragen
- Schmelze**
- 5) Paraffin 56 (Tauchbad 82°C)
 - 6) Cosmoloid 80H (Tauchbad 140°C)

Mit Ausnahme der beiden Wachse wurden die Überzüge jeweils als Lösung mit dem Pinsel aufgetragen. Die Wachüberzüge wurden mit Hilfe eines Tauchbades als Schmelze appliziert. Dabei wurde darauf geachtet, möglichst regelmässige Schichtdicken zu erzielen, was sich jedoch als schwierig erwies. Regelmässiger Überzüge liessen sich wahrscheinlich mit Hilfe eines Aerographen erreichen.

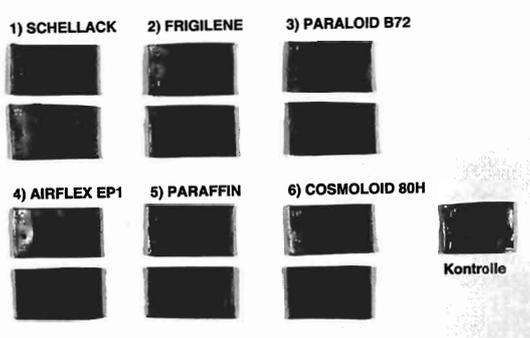


Abb. 30: Testplättchen mit Überzug.

Die lange Einwirkung hoher Temperaturen bei der Anwendung des Wachses als Schmelze ist problematisch. Obwohl Cosmoloid 80H einen Schmelzpunkt bei etwa 80°C besitzt, musste die Schmelze bis auf 140°C erhitzt werden, um einen akzeptablen, nicht allzu dicken Überzug zu erhalten. Beim Paraffin wurde nach wiederholtem Erwärmen eine Farbveränderung der Schmelze festgestellt (leichte Braunfärbung). Ein Hinweis dafür, dass durch die Hitzeeinwirkung Abbaureaktionen ausgelöst wurden. Nach der Applikation wurden die Überzüge während drei Tagen an der Luft, bei Raumtemperatur getrocknet (Abb. 30).

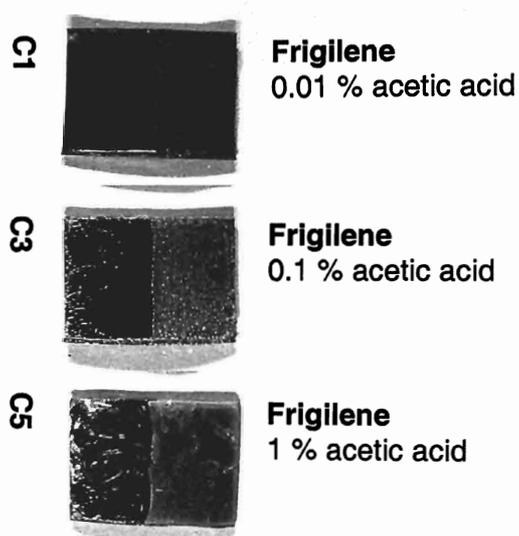
8.3.3 Beschleunigte Korrosion



Abb. 31: Die Probeplättchen werden Essigsäuredämpfen ausgesetzt.

In mehreren Voruntersuchungen ging es darum, ein geeignetes Verfahren zur künstlichen Korrosion der Bleiplättchen zu definieren. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bildung von aktiver Bleikorrosion auf Testkörpern liessen sich entweder aus praktischen Gründen nicht direkt übernehmen oder es gelang nicht, die beschriebenen Resultaten zu wiederholen.

Essigsäure, der wichtigste Auslöser für Bleikorrosion, wurde als korrosives Medium gewählt. Essigsäure wirkt fünf bis zehn Mal stärker korrosiv auf Blei als Ameisensäure.⁸⁸ Die ideale Säurekonzentration wurde in einem Vortest bestimmt (Abb. 32).



Die Testplättchen wurden in Glasbecher (320ml Volumen) mit einem Nylonfaden (100% Polyamid) aufgehängt, je 50ml verdünnte Essigsäure (0,1%ig in deionisiertem Wasser) wurde hinzugegeben und die Becher gut verschlossen (Abb. 31).

Die Testplättchen wurden während 7 Tagen den korrosiven Säuredämpfen ausgesetzt. Die Umgebungstemperatur betrug zwischen 19°C und maximal 25°C (Raumtemperatur).

Abb. 32: Tests zur korrosiven Wirkung von Essigsäure in unterschiedlicher Konzentration.

Mit dem beschriebenen Verfahren konnte die angestrebte Oberflächenbeschaffenheit der Probekörper weitgehend erreicht werden. Zwischen den sechs Überzügen sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen (Abb. 33-38). Dies erklärt sich einerseits durch die unterschiedlichen Filmeigenschaften (Schichtdicke, Adhäsion, etc.) andererseits durch die unterschiedliche Schutzwirkung der verwendeten Überzüge.

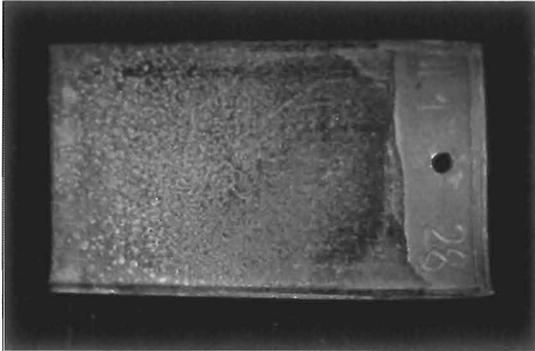


Abb. 33: Schellack Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

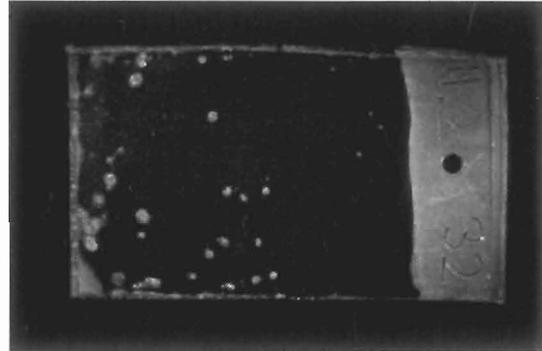


Abb. 34: Frigilene Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

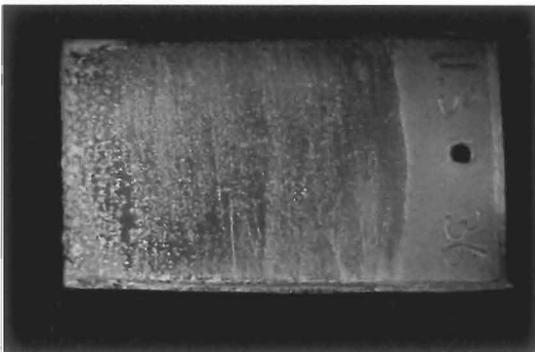


Abb. 35: Paraloid B72 Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

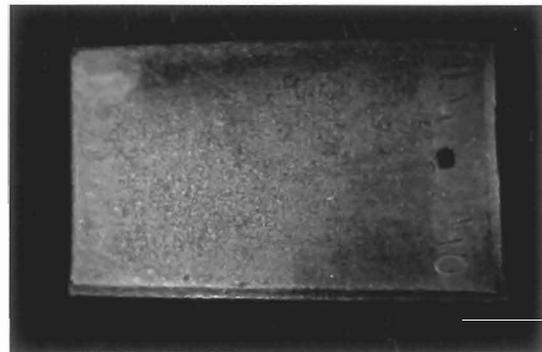


Abb. 36: Airflex EP1 Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

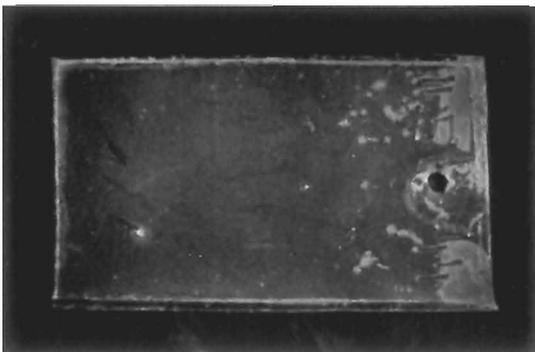


Abb. 37: Paraffin Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

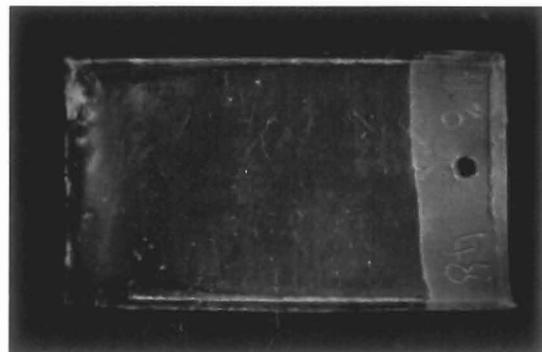


Abb. 38: Cosmoloid 80H Überzug nach künstlicher Korrosion in Essigsäuredämpfen.

| Methode | Produkt | No | Kennzahl | Oberflächen- beschaffenheit | Reinigungs- medium | Behandlungs- temperatur | Behandlungs- dauer | Reduktion | REM-Aufnahme |
|-----------------------------------|------------------|----|----------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|-----------|--------------|
| IMMERSION IN LÖSUNGSMITTEL | 1/Schellack | 01 | I/1-01 | glatt | Aceton | Raumtemp. | 30 Minuten | R | x |
| | | 02 | I/1-02 | glatt | | | 18 Stunden | - | - |
| | | 03 | I/1-03 | rauh | | | 04 Stunden | - | x |
| | | 04 | I/1-04 | glatt | | | 16 Stunden | - | x |
| | 2/Frigilene® | 05 | I/2-05 | glatt | Aceton | Raumtemp. | 18 Stunden | R | - |
| | | 06 | I/2-06 | glatt | | | 30 Minuten | - | x |
| | | 07 | I/2-07 | rauh | | | 04 Stunden | - | x |
| | | 08 | I/2-08 | glatt | | | 16 Stunden | - | x |
| | 3/Paraloid® B72 | 09 | I/3-09 | glatt | Aceton | Raumtemp. | 30 Minuten | - | x |
| | | 10 | I/3-10 | glatt | | | 18 Stunden | R | - |
| | | 11 | I/3-11 | rauh | | | 04 Stunden | - | x |
| | | 12 | I/3-12 | glatt | | | 16 Stunden. | - | x |
| | 4/Airflex® EP1 | 13 | I/4-13 | glatt | Aceton | Raumtemp. | 18 Stunden | R | - |
| | | 14 | I/4-14 | glatt | | | 30 Minuten | - | - |
| | | 15 | I/4-15 | rauh | | | 04 Stunden | - | x |
| | | 16 | I/4-16 | glatt | | | 16 Stunden | - | - |
| | 5/Paraffin 56 | 17 | I/5-17 | glatt | Cyclohexan | Raumtemp. | 18 Stunden | R | - |
| | | 18 | I/5-18 | glatt | | | 30 Minuten | - | x |
| | | 19 | I/5-19 | rauh | | | 04 Stunden | - | - |
| | | 20 | I/5-20 | glatt | | | 16 Stunden | - | - |
| | 6/Cosmoloid® 80H | 21 | I/6-21 | glatt | Cyclohexan | Raumtemp. | 18 Stunden | R | - |
| | | 22 | I/6-22 | glatt | | | 30 Minuten | - | - |
| | | 23 | I/6-23 | rauh | | | 04 Stunden | - | x |
| | | 24 | I/6-24 | glatt | | | 16 Stunden | - | - |
| LÖSUNGSMITTELDÄMPFE | 1/Schellack | 25 | II/1-25 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | x |
| | | 26 | II/1-26 | glatt | | | 60 Sekunden | - | x |
| | | 27 | II/1-27 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 28 | II/1-28 | glatt | | | - | - | - |
| | 2/Frigilene® | 29 | II/2-29 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | x |
| | | 30 | II/2-30 | glatt | | | 60 Sekunden | - | x |
| | | 31 | II/2-31 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 32 | II/2-32 | glatt | | | - | - | - |
| | 3/Paraloid® B72 | 33 | II/3-33 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | x |
| | | 34 | II/3-34 | glatt | | | 60 Sekunden | - | x |
| | | 35 | II/3-35 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 36 | II/3-36 | glatt | | | - | - | - |
| | 4/Airflex® EP1 | 37 | II/4-37 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | - |
| | | 38 | II/4-38 | glatt | | | 60 Sekunden | - | - |
| | | 39 | II/4-39 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 40 | II/4-40 | glatt | | | - | - | - |
| | 5/Paraffin 56 | 41 | II/5-41 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | - |
| | | 42 | II/5-42 | glatt | | | 60 Sekunden | - | - |
| | | 43 | II/5-43 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 44 | II/5-44 | glatt | | | - | - | - |
| | 6/Cosmoloid® 80H | 45 | II/6-45 | glatt | Trichloroethylen | 87°C | 30 Sekunden | - | - |
| | | 46 | II/6-46 | glatt | | | 60 Sekunden | - | - |
| | | 47 | II/6-47 | rauh | | | 07 Minuten | - | x |
| | | 48 | II/6-48 | glatt | | | - | - | - |

Tabelle 4a: Übersichtstabelle zur Präparation und Behandlung der Probenhauptserie.

| Methode | Produkt | No | Kennzahl | Oberflächen- beschaffenheit | Reinigungs- medium | Behandlungs- temperatur | Behandlungs- dauer | Reduktion | REM-Aufnahme |
|-------------------------|------------------|----|----------|--------------------------------|---|----------------------------|-----------------------|-----------|--------------|
| SAUERSTOFFPLASMA | 1/Schellack | 49 | III/1-49 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 50 | III/1-50 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 51 | III/1-51 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 52 | III/1-52 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 2/Frigilene® | 53 | III/2-53 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 54 | III/2-54 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 55 | III/2-55 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 56 | III/2-56 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 3/Paraloid® B72 | 57 | III/3-57 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 58 | III/3-58 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 59 | III/3-59 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 60 | III/3-60 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 4/Airflex® EP1 | 61 | III/4-61 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 62 | III/4-62 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 63 | III/4-63 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 64 | III/4-64 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 5/Paraffin 56 | 65 | III/5-65 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 66 | III/5-66 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 67 | III/5-67 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 68 | III/5-68 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 6/Cosmoloid® 80H | 69 | III/6-69 | glatt | O ₂ / SF ₆ Plasma | unbekannt | 60 Minuten | - | - |
| | | 70 | III/6-70 | glatt | O ₂ / Plasma | unbekannt | 45 Minuten | - | - |
| | | 71 | III/6-71 | rauh | - | - | - | - | - |
| | | 72 | III/6-72 | glatt | - | - | - | - | - |
| KONTROLLE | 1/Schellack | 73 | K/1-73 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 2/Frigilene® | 74 | K/2-74 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 3/Paraloid® B72 | 75 | K/3-75 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 4/Airflex® EP1 | 76 | K/4-76 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 5/Paraffin 56 | 77 | K/5-77 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 6/Cosmoloid® 80H | 78 | K/6-78 | glatt | - | - | - | - | - |
| | 0/ohne Überzug | 79 | K/0-78 | glatt | - | - | - | - | - |

Tabelle 4a: Übersichtstabelle zur Präparation und Behandlung der Probenhauptserie.

8.4 Ergebnisse der E_{corr} -Messungen

Wird ein Metallobjekt in einen Elektrolyten eingetaucht, so kommt es in der Regel sofort zu verschiedenen elektrochemischen Reaktionen zwischen der Metalloberfläche und dem Elektrolyten, ohne dass dafür eine Polarisation des Metalles nötig wäre. Metalloberflächen bestehen aus kathodischen (negativ geladen) und anodischen Zonen (positiv geladen) mit einer jeweils spezifischen Spannung. E_{corr} (engl. *corrosion potential*) ist die Spannung, die aus der Summe aller kathodischen und anodischen Teilreaktionen resultiert, die gleichzeitig



Abb. 39: Versuchsanordnung für E_{corr} -Messungen. Bleiplättchen und Referenzelektrode sind über ein Spannungsmessgerät verbunden.

an den verschiedenen Bereichen der Metalloberfläche stattfinden. E_{corr} ist somit ein wichtiger Parameter, wenn es darum geht, zu verstehen, wie ein Metallobjekt unter bestimmten Bedingungen reagiert. Weil es sich um einen absoluten Wert handelt, kann E_{corr} nicht direkt gemessen werden. Gemessen wird er immer in Bezug zu einer Referenzelektrode (RE) (Abb. 39).⁸⁹

Mit Hilfe von $E_{\text{corr}}=f(t)$ Kurven lässt sich aufzeigen, welche Teilreaktion an einer Metalloberfläche unter den gegebenen Bedingungen dominiert. Es können also Aussagen darüber gemacht werden, ob an der eingetauchten Metalloberfläche eine Passivierung oder eine Korrosion stattfindet (Abb. 40).

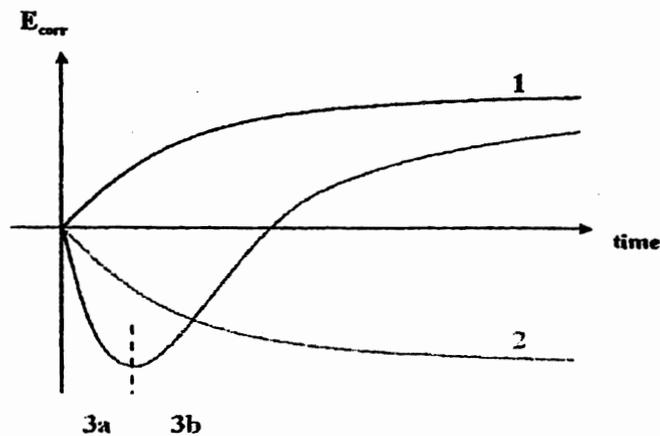


Abb. 40: Spannung-Zeit Kurven (E_{corr} -Kurven) für unterschiedliches elektrochemisches Verhalten des getesteten Metalles: 1 Passivation, 2 Korrosion, 3 Korrosion, gefolgt von einer Passivierung der Oberfläche.⁹⁰

Ausgangspunkt für die durchgeführten E_{corr} -Messungen war die Überlegung, dass der E_{corr} Wert für eine bestimmte Metalloberfläche verschieden ist, je nachdem, ob die Oberfläche blank oder aber mit einem organischen Überzug versehen ist (isolierende Wirkung). Mit zahlreichen Messreihen sollte herausgefunden werden, ob sich die einfach durchzuführenden E_{corr} -Messungen eignen, um Hinweise bezüglich des Reinigungseffekts der getesteten Verfahren zu erhalten. Verglichen wurden dazu jeweils

⁸⁹ Degriigny 2001.

⁹⁰ Degriigny 2001, S.4.

die Werte der blanken Bleioberfläche, die Werte der mit einem organischen Überzug versehenen Bleioberfläche und schliesslich die Werte während und nach der Reinigung (Abb. 41).

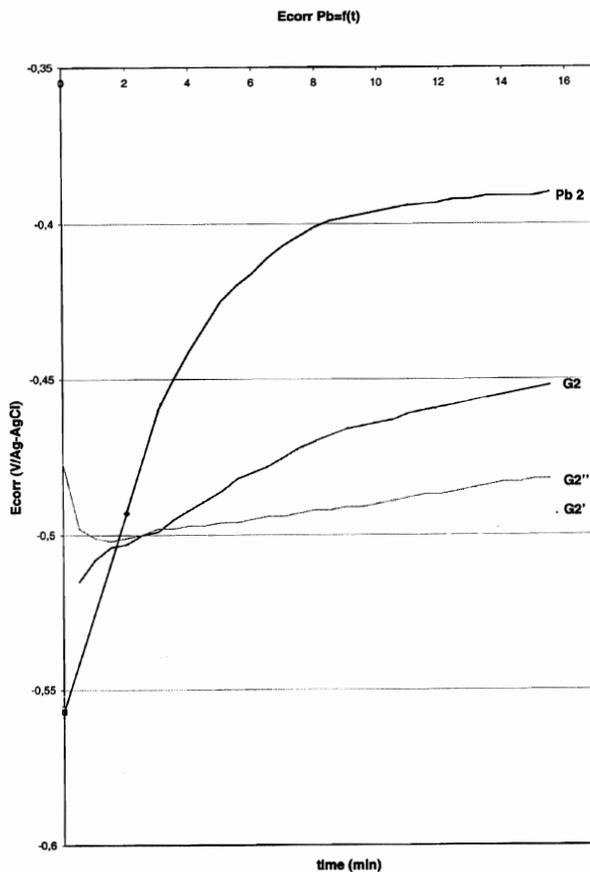


Abb. 41: E_{corr} -Kurven. Referenzkurve (Pb2, blanke Bleioberfläche), Probe mit Paraloid B72 Überzug, dieselbe Probe nach 60 Minuten (G2') und 120 Minuten Immersion in Aceton (G2'').

E_{corr} -Messungen eröffnen eine vielversprechende Möglichkeit, den Effekt einer Reinigungsbehandlung aufzuzeigen. In der zur Verfügung stehenden Zeit konnte dieser Ansatz jedoch nicht ausreichend entwickelt werden, um die Methode zur Beurteilung der durchgeführten Reinigungsversuche verwenden zu können.

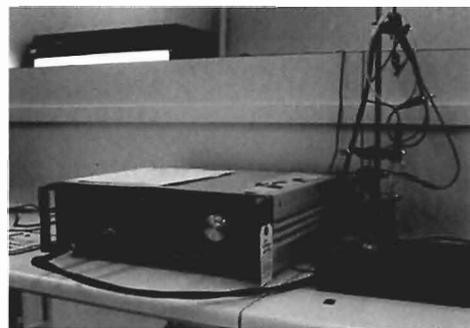


Abb. 42: Potentiostat mit Versuchsanordnung.

8.5 Tests mit potentiostatischer Reduktion

Ziel war, die bei der potentiostatischen Reduktion von originalen Objekten beobachteten Phänomene (vgl. Kapitel 3.2) auf künstlich hergestellten Probekörpern zu simulieren, um so die Problematik organischer Überzüge besser untersuchen und verstehen zu können.

Für die vergleichenden Tests wurden 6 Proben aus der Hauptserie verwendet, Proben Nummer: 02 Schellack, 05 Frigilene, 10 Paraloid B72, 13 Airflex EP1, 17 Paraffin 56, 21 Cosmoloid 80H (Tab. 4).

Für die Messungen und die Behandlung wurde eine Referenzelektrode (Ag/AgCl), ein Potentiostat / Galvanostat Model 263 A, Princeton Applied Research und zur Darstellung der Resultate das Software Programm 352 SoftCorr III verwendet (Abb. 42). Als Elektrolyt diente eine neutrale, 0,5 molare Lösung Na_2SO_4 bei etwa 22°C , als Gegenelektrode (Anode) ein Gitter aus rostfreiem Stahl.

Verglichen wurden folgende Situationen:

- A Bleiplättchen mit blanker Oberfläche in Na_2SO_4
- B Bleiplättchen mit künstlich korrodierter Oberfläche in Na_2SO_4
- C Bleiplättchen mit organischem Überzug versehen in Na_2SO_4
- D Bleiplättchen mit organischem Überzug versehen und künstlich korrodiert in Na_2SO_4

Situation D simuliert diejenige Situation, wie sie bei originalen Objekten vorliegt. Situationen A, B und C dienten als Referenzen bei der Interpretation der Resultate. Bei der Behandlung von insgesamt 6 Probepfättchen mit jeweils unterschiedlichen Überzügen aus der Hauptserie (entspricht Situation D) konnte klar aufgezeigt werden, dass die Entfernung von organischen Überzügen Voraussetzung ist, um alle Korrosionsprodukte vollständig reduzieren zu können. Abbildung 43 zeigt vier solcher Messkurven für Frigilene.

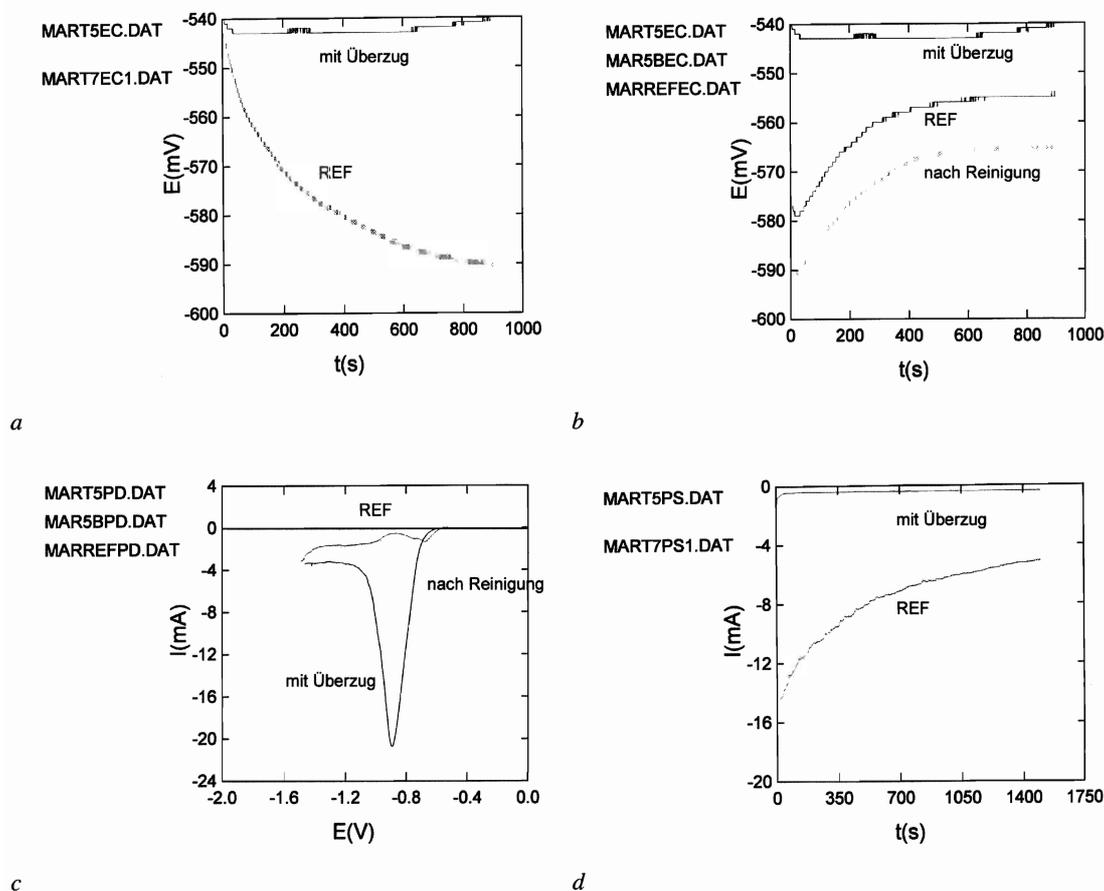


Abb. 43: Vier Messkurven von Probe 05 der Hauptserie (a und b Spannung-Zeit Kurven; c Stromdichte-Spannung Kurve; d Stromdichte-Zeit Kurve).

8.6 Röntgenfluoreszenz Spektren

Die Röntgenfluoreszenz Analysen wurden von Herrn Timo Tuurnala durchgeführt und interpretiert.

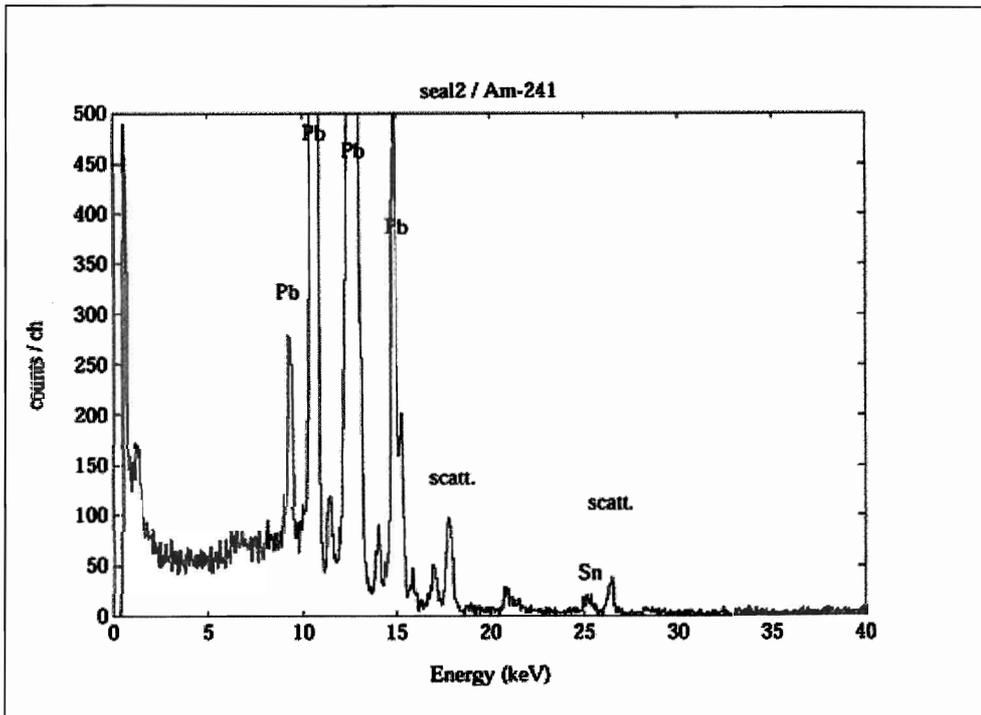


Abb. 44: Röntgenfluoreszenz Spektrum des untersuchten Bleisiegels aus dem finnischen Nationalmuseum.

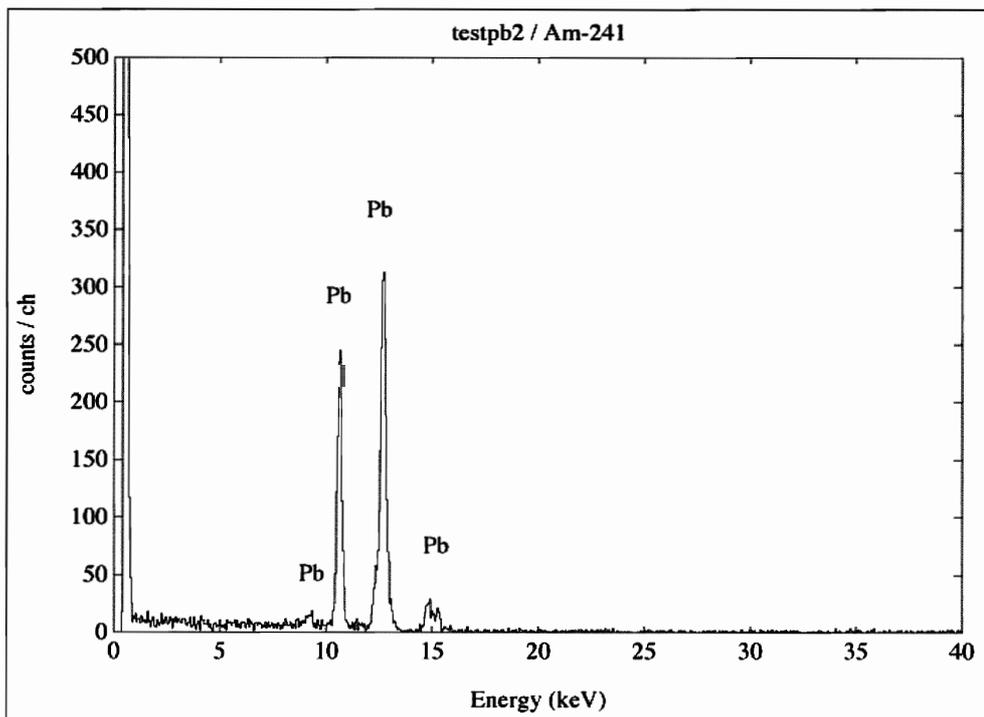


Abb. 45: Röntgenfluoreszenz Spektrum des für die Herstellung der Probeplättchen verwendeten Bleis

8.7 FTIR Analysen

Die FTIR Analysen wurden unter Leitung von Herrn Jukka Järvinen, am analytischen Labor der Firma Tikkurila Oy, Vantaa durchgeführt (Perkin Elmer, FT-IR Mikroskop, i-Series; Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FT-IR Spectrometer). Die Spektren wurde von Herrn Jukka Järvinen ausgewertet und interpretiert.

Identifizierung des organischen Überzuges auf einem Bleisiegel des National Museum of Finland

Insgesamt wurden drei Proben des gealterten Schutzüberzuges genommen und analysiert (Transmissionsmessung). Alle drei erhaltenen FTIR Spektren wiesen die Substanz übereinstimmend als Polyvinylacetat (PVAC) aus. Die Proben wurden mit einer speziellen Nadel an unterschiedlichen Stellen entnommen. Die Probenentnahme stellte für das Objekt kein Risiko dar, da sich Teile des Überzuges an mehreren Stellen bereits von der Oberfläche losgelöst hatten und so die nötige Proben problemlos abgehoben werden konnten (Abb. 10).

FTIR-Analysen der verwendeten organischen Überzüge

Ziel der Analysen war, aufzuzeigen, ob und in welchem Umfang sich die chemische Zusammensetzung der sechs für die Herstellung der Probeplättchen verwendeten Überzüge durch die beschleunigte Korrosion verändert. Je eine Analyse pro Überzugstyp wurden vor und nach der Einwirkung der korrosiven Essigsäuredämpfe durchgeführt (Reflektionsmessungen). Die erhaltenen Resultate sind schwierig zu interpretieren (Abb. 46-49). Als sicher scheint, dass die Essigsäuredämpfe bei allen getesteten Produkten eine Veränderung der chemischen Struktur hervorgerufen haben. Es ist also davon auszugehen, dass durch die Einwirkung der organischen Säure die Eigenschaften der Überzüge verändert werden.

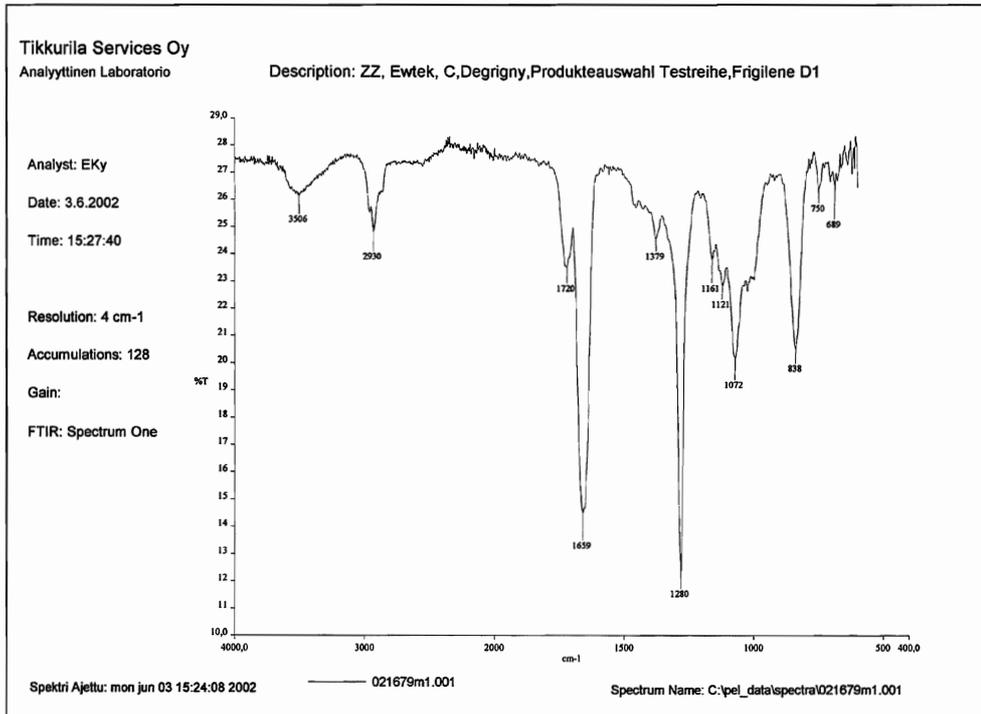


Abb. 46: FTIR-Spektrum des ungealterten Frigilene Überzuges.

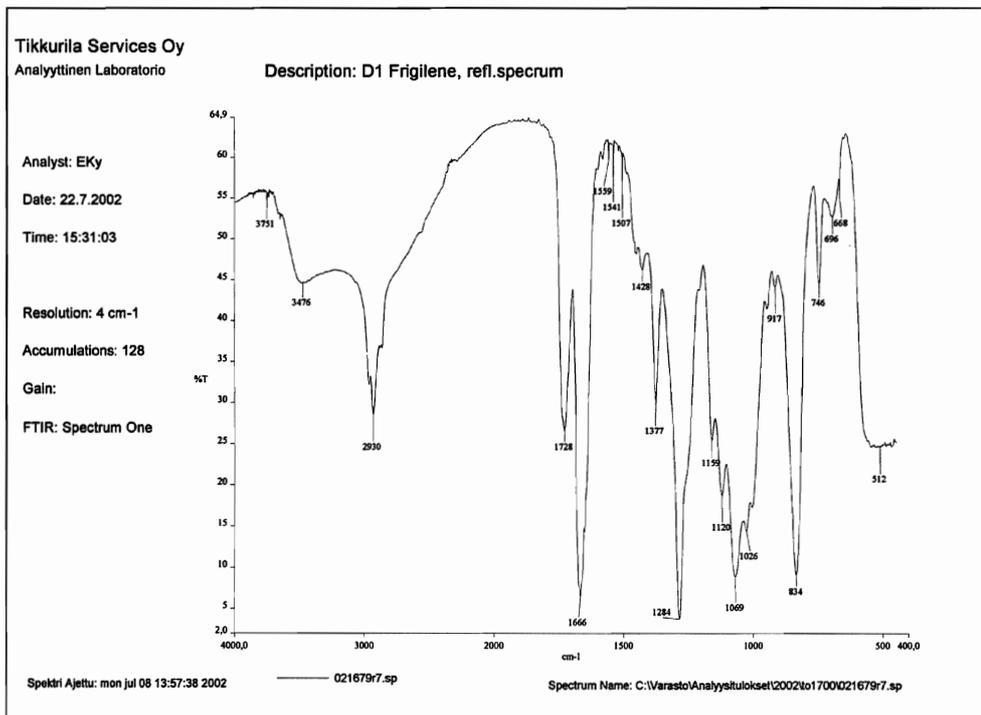


Abb. 47: FTIR-Spektrum des gealterten Frigilene Überzuges.

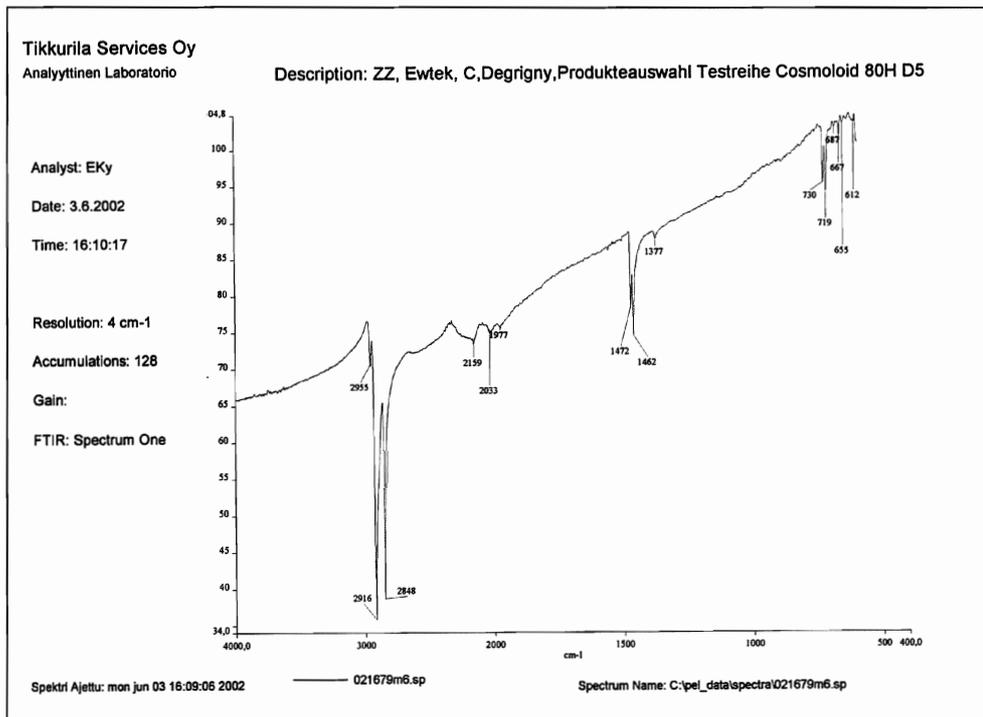


Abb. 48: FTIR-Spektrum des ungealterten Cosmoloid 80H Überzuges.

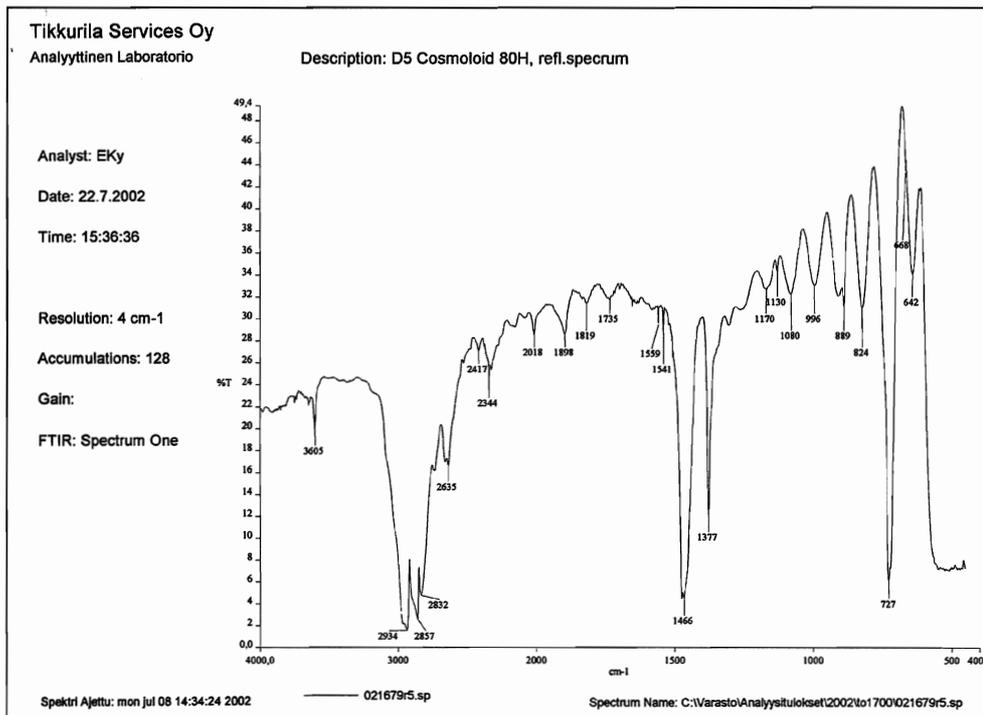


Abb. 49: FTIR-Spektrum des ungealterten Cosmoloid 80H Überzuges.

8.8 Ergänzende REM-Aufnahmen

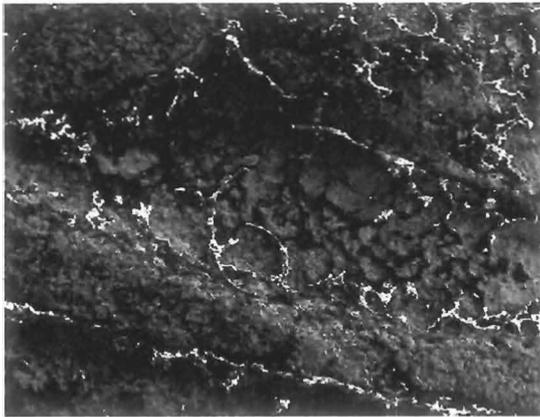


Abb. 50: Oberfläche des Bleisiegels mit Resten des stark gealterten Polyvinyl Überzuges (40x, SEI).

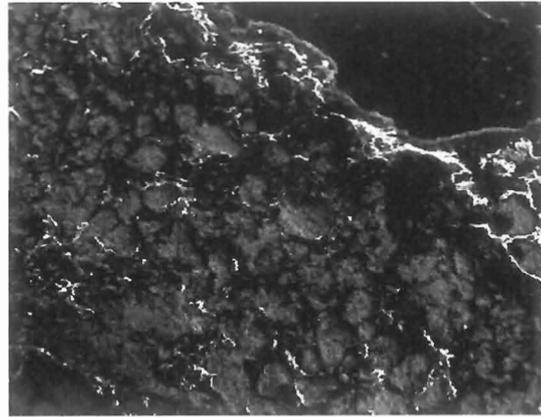


Abb. 51: Oberfläche des Bleisiegels mit Resten des stark gealterten Polyvinyl Überzuges (40x, SEI).

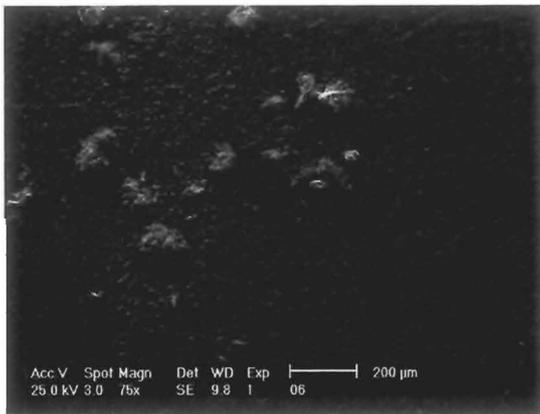


Abb. 52a: Gereinigte Oberfläche (Probe 06, Frigilene) nach 30 Minuten Immersion in Aceton (SEI).

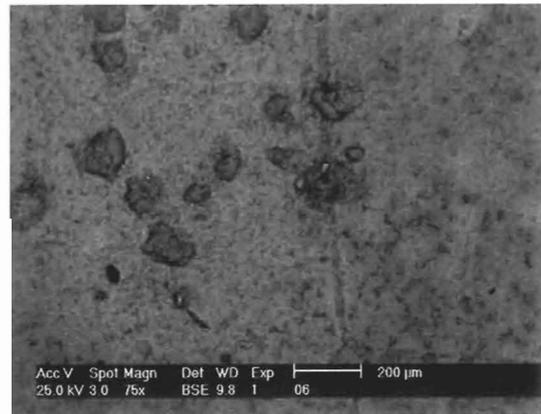


Abb. 52b: Gereinigte Oberfläche (Probe 06, Frigilene) nach 30 Minuten Immersion in Aceton (BSI).

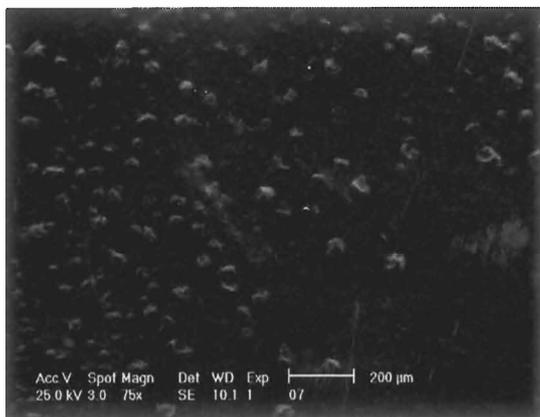


Abb. 51a: Gereinigte Oberfläche (Probe 07, Frigilene) nach 4 Stunden Immersion in Aceton (SEI).

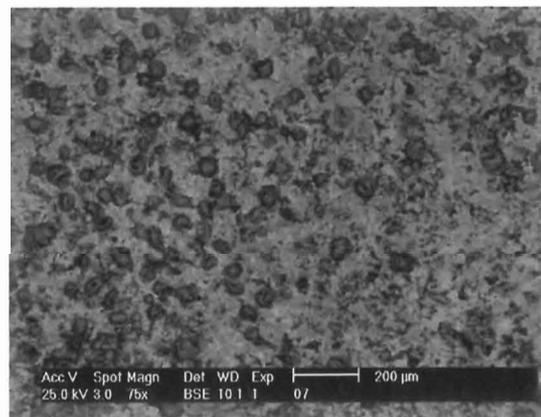


Abb. 51b: Gereinigte Oberfläche (Probe 07, Frigilene) nach 4 Stunden Immersion in Aceton (BSI).

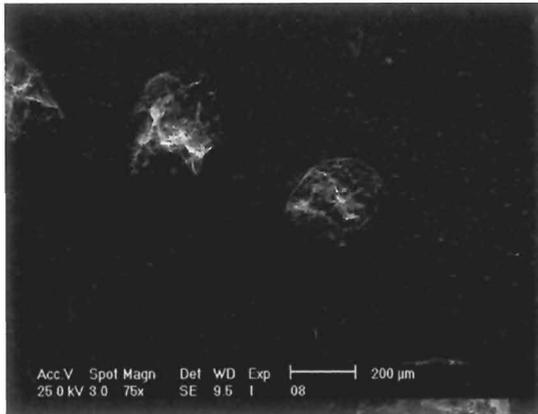


Abb. 54a: Gereinigte Oberfläche (Probe 08, Frigilene) nach 16 Stunden Immersion in Aceton (SEI).

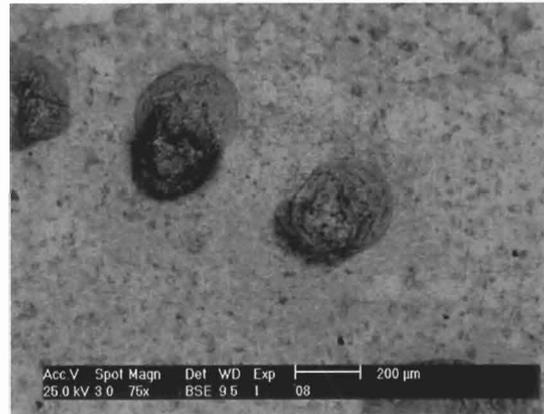


Abb. 54b: Gereinigte Oberfläche (Probe 08, Frigilene) nach 16 Stunden Immersion in Aceton (BSI).

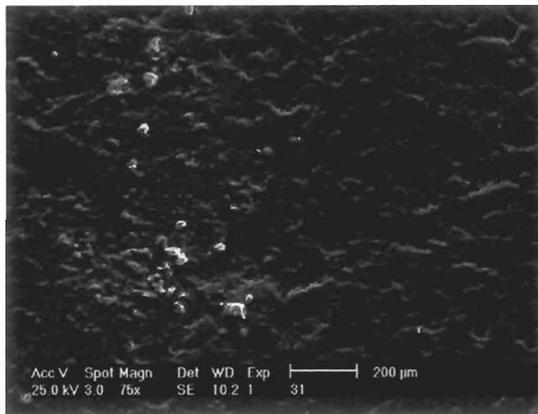


Abb. 55a: Gereinigte Oberfläche (Probe 31, Frigilene) nach 7 Minuten in Trichloroethylendämpfen (SEI).

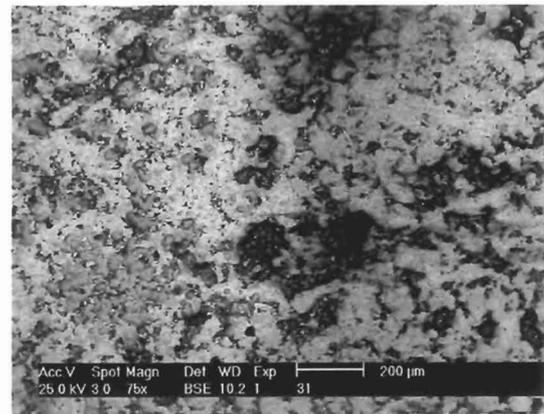


Abb. 55b: Gereinigte Oberfläche (Probe 31, Frigilene) nach 7 Minuten in Trichloroethylendämpfen (BSI).